

令和 4 年 9 月 6 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21232

研究課題名（和文）溶液プロセスを用いたエピタキシーによるオキシハライド半導体ベース太陽電池の開発

研究課題名（英文）Development of oxyhalide-semiconductor-based solar cells by solution epitaxy

研究代表者

岡 大地（Oka, Daichi）

東北大学・理学研究科・助教

研究者番号：20756514

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：簡便な溶液プロセスであるミスト化学気相成長法を活用し、光エネルギー変換応用が期待されるビスマスオキシハライドの高品質な単結晶性薄膜を合成することに初めて成功した。放射光を用いた精密な構造解析の結果、酸素欠損が極めて局所的な格子歪みを生じることが分かった。さらに、電気化学測定によってビスマスオキシハライドの内部量子収率を初めて決定し、酸素欠損は可視光域における外部量子収率を効果的に向上させることを明らかにした。より高い変換効率を示す材料を探索するための技術として、硫黄の導入によりアニオンを3種含む複雑な組成の複合アニオン化合物のエピタキシャル合成手法の開発にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

オキシハライドをはじめとする複合アニオン化合物は多様なアニオン組成に基づき、バンド構造や物理特性を柔軟に制御できる新材料として近年注目されている。多くのアニオン性元素は蒸気圧が高いため、従来の半導体薄膜合成に用いられる真空蒸着法での薄膜合成が困難だったが、本研究の推進により複合アニオン化合物の高品質薄膜を簡便な溶液プロセスで合成できることが実証された。また、これまでの粉体の研究では未解明だった酸素欠損が構造や光エネルギー変換特性に与える影響が定量的に評価されたことから、太陽電池をはじめとする積層素子に活用できる新材料を化学組成制御に基づいて開発するための指針が得られた。

研究成果の概要（英文）：Synthesis of high-quality epitaxial thin films of bismuth oxyhalides, for which application for photoenergy conversion is expected, was achieved for the first time using mist chemical vapor deposition, a facile solution process. Precise structural analysis by synchrotron radiation revealed that oxygen vacancies induce highly localized lattice strain. In addition, the internal quantum efficiency of bismuth oxyhalide was electrochemically determined for the first time. The result indicated that oxygen vacancies significantly improve the external quantum efficiency in the visible light region. As a technique to search for materials with better conversion efficiency, a synthesis method for compounds with a complex chemical composition including three anions by introducing sulfur was developed.

研究分野：固体化学

キーワード：オキシハライド エピタキシー ミスト化学気相成長 光エネルギー変換

1. 研究開始当初の背景

有機系太陽電池は溶液プロセスで簡便に作成できる次世代光電変換技術として盛んに研究されている。特に素子の中核をなす光吸収層の半導体材料の開発が効率向上の鍵であり、たとえば、有機無機混合ハライド素子は20%を超える高い変換効率を示す [W. S. Yang *et al.*, *Science* **348**, 2013 (2015)]。近年、より化学的に安定な無機ハライド半導体を用いる試みが始まり、BiI₃やBiOIを用いた素子が報告されたが [D. Tiwari *et al.*, *ACS Energy Lett.* **3**, 1882 (2018), R. L. Z. Hoyer *et al.*, *Adv. Mater.* **29**, 1702176 (2017)]、変換効率は低い値にとどまっている。積層界面でバンドベンディングにより電荷がトラップされている可能性が示唆されているが、従来手法で形成される素子の機能層界面は非常に粗いため、定量的な議論ができていない。

無機ハライド半導体のうち、酸素とハロゲンをアニオンとして含む複合アニオン化合物には高い安定性が期待される。なかでもBiOX (X = Cl, Br, I) は図に示すような層状の結晶構造を持つ化合物で、ハロゲン組成 X によってバンドギャップが制御できるため、粉末やナノ結晶などを対象に光触媒能や光電極特性が広く研究されている。これらの特性はアニオン組成によって敏感に変化することが知られ、特に酸素欠損を導入すると光エネルギー変換能が向上する。その要因として、1) バンドギャップ中に新たな電子準位が形成され、吸収係数が増加する効果と、2) 光励起された電子・正孔対をトラップすることで再結合を抑制し、キャリア寿命を増加する効果の2点が主に提案されている。前者と後者の効果はそれぞれ外部量子収率と内部量子収率の向上に寄与すると考えられるが、その評価には平坦な薄膜試料を必要とするため、これまでに報告例がない。また、酸素欠損どうにゆうによる局所構造の変化を実験的に観察した例もなく、酸素欠損導入の効果を理論的に解析するうえでの課題となっている。

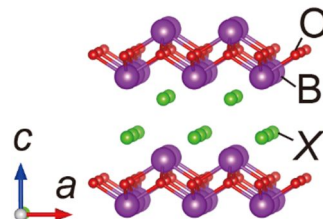


図1. BiOX (X = Cl, Br, I) の結晶構造。

2. 研究の目的

本研究では特に高い安定性が期待できる複合アニオン酸化物の一種であるオキシハライド BiOX (X = Cl, Br, I) 半導体および類縁体化合物を対象に、エピタキシーによる正確な物性・界面状態評価に基づき、太陽電池をはじめとする光エネルギー変換への応用可能性を検証することを目的とする。エピタキシャル薄膜は格子整合した単結晶基板上に形成する単結晶性の薄膜で、正確な基礎特性評価や清浄な接合界面を用いた電子状態の観察に適している。オキシハライドの薄膜合成技術は未熟なため、その特性はほとんど解明されていないが、リジッドな結晶構造を持つ無機化合物は有機化合物に比べて電子・ホールキャリアの移動度が桁違いに高いため、適切な界面設計により材料のポテンシャルを引き出すことができれば、安定性だけでなく効率の飛躍的な向上につながると期待される。

3. 研究の方法

(1) オキシハライド BiOX エピタキシャル薄膜の合成にはミスト化学気相成長法を用いた。本手法は簡便な大気圧・溶液プロセスでありながらナノスケールで膜厚が制御できるため、蒸気圧の高いハロゲン化物の合成に適していると考えられる。図2に装置の構成を示す。超音波振動子によって霧化した原料溶液をガス流によって管状炉中で加熱した単結晶基板上へと搬送し、基板上で分解反応・結晶化を経て薄膜が形成される。本研究では有機溶媒を用いるため、継ぎ手にテフロン素材を用いるなどして不純物のコンタミネーションを避けるための装置構成を考え、装置一式を作製した。基板には酸化物合成で広く用いられる SrTiO₃ および (LaAlO₃)_{0.3}(SrAl_{0.5}Ta_{0.5}O₃)_{0.7} 単結晶の(100)面を用いた。BiOX 薄膜の出発原料として、それぞれ対応する組成のハロゲン化物 BiX₃ を用いた。BiCl₃、BiBr₃、BiI₃ を N,N-ジメチルホルムアミドに溶解し、それぞれ 0.005 M、0.02 M、0.04 M の溶液とした。BiCl₃、BiBr₃、BiI₃ 溶液ミストは窒素ガスで基板上に搬送し、それぞれガス流量を 3.0 L/min、0.8 L/min、0.4 L/min とした。希釈ガスとして BiOCl の合成には 0.5 L/min の窒素を、BiOBr と BiOI の合成には 0.1 L/min の酸素をそれぞれ用いた。基板温度は 250–400 °C の範囲で変化させ、最適条件を探索した。得られた薄膜の構造は X 線回折 (XRD) により評価した。表面形状は原子間力顕微鏡 (AFM) および走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。薄膜組成は SEM に付属の分光器を用い、エネルギー分散型 X 線分光 (EDS) により評価した。また、各元素のイオン価数を X 線光電子分光 (XPS) により決定した。



図2. ミスト化学気相成長法の構成。

(2) BiOX における酸素欠損導入の構造的効果を検証するために、導電性 0.5wt%Nb:SrTiO₃ 単結晶

の(100)面上に合成した BiOBr エピタキシャル薄膜に酸素欠損を導入し、導入前後の局所構造を蛍光 X 線ホログラフィー (XFH) 法で観察した。酸素欠損の導入には薄膜をチタン箔で覆い、真空封管したうえで 300 °C でアニール処理した。XFH 観察実験は放射光施設 SPring-8 のビームライン BL39XU にて実施した。13.456–17 keV の範囲で段階的にエネルギーを変化させた X 線を薄膜に入射し、各エネルギーでホログラムを取得した。得られたホログラムから Barton 法によって実空間中の原子配置を再生した。また、構造と物性の関係を明らかにするために Na₂SO₄ 水溶液を電解質、Pt 電極を対極として光電流を測定した。

(3) BiOX の光エネルギー変換効率の定量評価に取り組んだ。この段階においては実用化を見据えて Sn:In₂O₃ (ITO) コートガラス上に合成した BiOCl 薄膜を用いた。異なる温度で合成した BiOCl 薄膜にバンドギャップより小さい可視光領域 (波長 365 nm) の光を照射し、Na₂SO₄ 水溶液を電解質、白金電極を対極に用いて光電流を測定した。紫外可視吸収スペクトルとの比較から、内部量子収率を決定した。

(4) オキシハライドを狭ギャップ化し、可視光領域での光吸収係数を向上させるために BiOCl に対して硫黄の導入を試みた。ミスチケル化学気相成長の前駆体としてチオ尿素 CH₄N₂S を加えて薄膜を合成した。この際、BiCl₃ の溶液に直接チオ尿素を加える方法と、チオ尿素の溶液を別途用意して 2 種類のみストを基板上に導入する方法を用い、得られる薄膜の結晶構造を比較した。

4. 研究成果

(1) 図 1 に SrTiO₃ 単結晶基板上に合成した BiOX 薄膜の XRD θ - 2θ パターンを示す。いずれの組成においても明瞭な 00 l ピークが観察され、不純物のない(001)配向薄膜が得られた。ロッキングカーブの半値幅はいずれも約 0.1° 程度であり、従来手法で合成される高品質な酸化物エピタキシャル薄膜と同程度の高い結晶性が観察された。SEM で観察した表明形状は平坦であり、ミリメートルスケールで平坦な BiOX 薄膜の合成に初めて成功したことが分かった。AFM を用いてより微小領域の表面形状を観察したところ、BiOCl と BiOBr では格子面が露出したステップテラス構造が観察された。BiOI も平均二乗粗さが 0.62 nm と極めて小さく、いずれの組成においても原子レベルで平坦な表面が得られた。各元素の XPS スペクトルのピーク位置から Bi は 3+, O は 2-, ハロゲン X はいずれも 1- の価数状態であり、組成式 BiOX から予想される価数状態と一致した。くわえて、EDS スペクトルのピーク面積比から算出した原子存在比はいずれの組成においても Bi:X = 1:1 であり、正規組成に近い高品質な薄膜が得られていた。図に最適条件で SrTiO₃ 基板および LSAT 基板上に合成した BiOX 薄膜の XRD 逆格子マップを示す。いずれの薄膜もスポット状の回折ピークを示したことから単結晶性のエピタキシャル薄膜の合成に成功したことがわかる。格子定数が最も小さく、基板との格子整合度が高い BiOCl は基板と薄膜の面内格子定数が一致するコヒレント成長を示した。BiOBr 薄膜は格子整合度のより大きい SrTiO₃ 基板上でのみコヒレント成長し、LSAT 基板上では格子緩和していた。格子定数の最も大きい BiOI 薄膜はいずれの基板上でも格子緩和を示した。これらは格子整合度から期待されるエピタキシャル成長の様式であり、従来の酸化物エピタキシャルと同様に、オキシハライドでも格子整合を利用した界面エンジニアリングによる物性開拓の可能性が示された。

(2) 導電性 0.5wt%Nb:SrTiO₃ 単結晶(100)面上に合成した BiOBr をアニール処理し、前後で XPS 測定をしたところ、Bi 4f ピークのシフトが観察されたことからアニールにより酸素欠

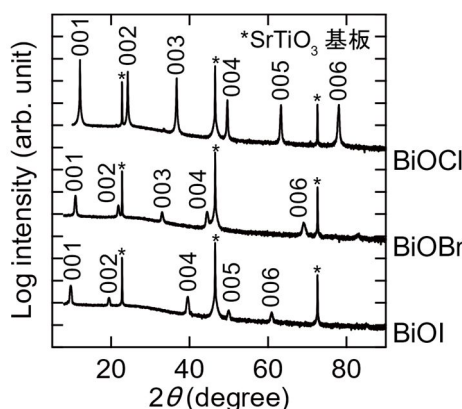


図 3. BiOX (X = Cl, Br, I) エピタキシャル薄膜の X 線回折 θ - 2θ パターン。

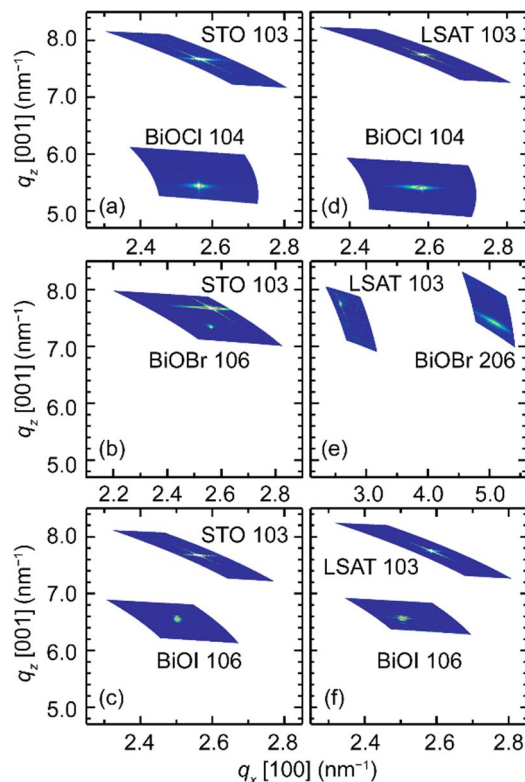


図 4. SrTiO₃ および LSAT(100) 単結晶基板上に合成した BiOX (X = Cl, Br, I) エピタキシャル薄膜の X 線回折逆格子マップ。

損が導入され、Bi イオンが部分的に還元されたことが示された。得られた薄膜に疑似太陽光を照射し、光電流特性を測定したところ、酸素欠損の導入に伴い光電流が向上した。これは既報の粉末やナノ結晶で観察された結果と整合する。ついで、その構造的起源に迫るためにXFH測定によりBi-Bi原子間距離を精密に観察した。酸素欠損を導入する前のBiOBr薄膜における再生像の強度分布は結晶構造を基にしたシミュレーションと良い一致を示した。一方、酸素欠損を導入したBiOBrでは再隣接および第二隣接サイトにおいて著しい強度の低下が見られ、第三隣接サイトよりも離れたサイトでは強度が大きくなっていった。すなわち、酸素欠損の導入により生じるピスマスの原子の変位は第二隣接サイト程度までの局所歪みを誘起するが、格子の規則性には大きな影響を生じないことが分かった。したがって、酸素欠損は電気移動度やバンドギャップを決定づける長距離秩序には大きな影響を与えず、電解質との界面相互作用を促進する局所歪みのみを効果的に導入したことが示唆された。

(3) 導電性ITOコートガラス上に異なる合成温度でBiOCl薄膜を合成した。ITOは多結晶薄膜であるにも関わらずBiOCl薄膜はエピタキシャル薄膜と同様に(001)配向を示した。これはBiOClの結晶構造における異方性を反映した結果であると考えられる。XPS測定により価数を評価したところ、合成温度を高くするにつれてBiイオンがより還元されていることが分かった。くわえて、紫外可視吸収スペクトル測定の結果、酸素欠損の導入に伴いバンドギャップ以下の可視光領域における吸収が増大していた。これらの薄膜に波長365 nmの可視光を照射し、光電流を測定したところ、酸素欠損の多い高温条件で合成した薄膜ほど大きな光電流が観察された。一方、内部量子収率を算出したところ、合成温度による大きな差は観察されなかった。この結果から、酸素欠損に由来する可視光応答においては、吸収係数の増加による外部量子収率の向上の効果が大きいことが分かった。本研究は、平坦な薄膜形状を活かしてBiOXにおける内部量子収率を決定することに初めて成功した例であり、BiOXの光エネルギー変換利用に向けた重要な基礎的知見が得られたといえる。

(4) BiCl₃とチオ尿素を前駆体としてSrTiO₃(100)単結晶基板上に薄膜を合成した。BiCl₃溶液にチオ尿素を加えて合成したところ、塩素が完全に脱離したBi₂OS₂の(001)配向エピタキシャル薄膜が得られた。一方、チオ尿素の溶液を別途用意し、BiCl₃溶液ミストとチオ尿素溶液ミストを基板上に同時に供給すると、3種のアニオンを含むBi₃O₂S₂Clの(001)配向エピタキシャル薄膜が得られた。いずれの化合物も初めてのエピタキシャル薄膜合成例となる。硫黄の導入により、薄膜は黒色となり、BiOClに比べて高い電気伝導性も観察されたことから、光エネルギー変換能の向上が見込まれる。前駆体が同じでも装置構成によって薄膜の組成や構造を制御できることを示した本研究成果は、今後の光電変換材料探索における重要な指針となると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sun Zaichun, Oka Daichi, Fukumura Tomoteru	4. 巻 56
2. 論文標題 Epitaxial growth of bismuth oxyhalide thin films using mist CVD at atmospheric pressure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 9481 ~ 9484
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0CC03431B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Zhengkang Peng, Daichi Oka, and Tomoteru Fukumura
2. 発表標題 Epitaxial growth of Bi3O2S2Cl thin films with mist chemical vapor deposition
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	孫 在春 (Sun Zaichun)		
研究協力者	彭 正康 (Peng Zhengkang)		
研究協力者	福村 知昭 (Fukumura Tomoteru) (90333880)	東北大学・大学院理学研究科・教授 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
中国	Wuhan University of Technology			