

令和 5 年 5 月 21 日現在

機関番号：24506

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18733

研究課題名（和文）pn接合によらない異常光起電力効果に基づく次々世代高効率太陽電池の創製

研究課題名（英文）Creation of Next-Generation High-Efficiency Solar Cells without pn Junction Based on Anomalous Photovoltaic Effect

研究代表者

藤澤 浩訓（FUJISAWA, HIRONORI）

兵庫県立大学・工学研究科・教授

研究者番号：30285340

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,600,000円

研究成果の概要（和文）：従来のシリコン太陽電池や次世代のペロブスカイト太陽電池では、2種類の半導体を接合して初めて発電が可能になります。また、発生する電圧は用いる半導体によって制限されます。これに対し、極性結晶では、2種類の材料の接合を作ることなく、光を当てるだけで発電が可能です。古くから知られた現象ですが、効率が非常に低く、実用化には不向きとされてきました。本課題では、その高効率化のために、結晶内部で発生した電気をいかに効率的に取り出すかについて検討を行い、約10倍の高効率化を実証するとともに、さらなる高効率化を実現するための指針を得ました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

半導体で構成された太陽電池にかわる発電原理として、極性結晶における異常光起電力効果に着目し、その実用可能性を実証した点に意義があります。極性結晶には多種多様な物質が存在するため、環境に優しく、かつ高効率な物質の選択とあわせて、次々世代の太陽電池を実現するための一つのブレークスルーになり得ます。

研究成果の概要（英文）：Conventional silicon and next-generation perovskite solar cells can generate electricity only when two types of semiconductors are bonded together. The voltage is limited by the semiconductors used. Polar crystals, on the other hand, can generate electricity simply by exposing them to light, without creating a junction between two different materials. Although this phenomenon has been known for a long time, it has been considered unsuitable for practical use in power generation because of its extremely low efficiency. In this project, we investigated how to efficiently extract the electricity generated inside the polar crystal in order to improve the efficiency, and demonstrated an approximately 10-fold increase in efficiency and obtained guidelines for achieving even higher efficiency.

研究分野：電子工学

キーワード：異常光起電力 太陽電池 高効率 極性結晶

1. 研究開始当初の背景

Si系太陽電池も鉛ペロブスカイト系などの各種次世代太陽電池も、p型とn型の半導体の接合界面(pn接合)における内部電位による電荷分離を光電変換の基本原理とし、発生する電圧(例: Si: ~0.5V)は構成材料のバンドギャップ(Si: 1.1eV)に制限される。これに対し、対称中心を持たない結晶、中でも極性結晶の内部で生じる異常光起電力効果は古くから知られるが、バンドギャップを超える数十~百Vに及ぶ高電圧発生と、0.1~0.4という高い内部量子効率が報告されたことにより、現在再び注目を集めている。しかし、大きな光起電力が得られる極性結晶は電気抵抗が大きいと、発生した電力を外部に取り出すことが難しく、高い内部量子効率からただちに高い変換効率を実現するには至っていない。現在、この異常光起電力効果の起源として、シフト電流が有力とされている。空間反転対称性の破れた極性結晶では、電子が価電子帯から伝導帯に励起される際、波動関数の量子力学的位相の変化を伴う。これが、実空間では電子雲の重心の一方向へのシフト(すなわち電流)を生じるというものである。実空間でのシフト量は10~100nmに達する可能性があり、シフト量より薄い極性結晶薄膜を電極で挟み、発生したキャリアを結晶内で散乱させることなく外部に取り出せば、高い変換効率を実現できる可能性がある。しかし、キャリアを散乱させる不純物や欠陥の無い高品質かつ十分に薄い極性結晶薄膜の作製が困難なため、シフト電流による光電変換原理の実験的検証は単結晶や膜厚100nm以上の薄膜の面内に限られ、高い変換効率が期待される薄膜の膜厚方向ではほとんど進んでいない。

2. 研究の目的

本研究では、申請者独自の高品質薄膜作製技術をもとに、膜厚100nm以下の極性結晶薄膜の膜厚方向の異常光起電力効果を用いた次々世代高効率太陽電池の実現を目指した。

3. 研究の方法

大きな異常光起電力を発生する極性結晶として、可視光を吸収可能で、申請者が面内方向で数10~数100Vの光起電力発生を実証済の強誘電体ビスマスフェライト(BiFeO₃) (バンドギャップ~2.7eV)を用いた。

単結晶単ドメインBiFeO₃薄膜を得るために、100, 111, 113配向SrTiO₃単結晶基板上に、RFマグネトロンスパッタ法及びMOCVD法により膜厚20~100nmのBFO薄膜を作製した。縦方向光起電力及び強誘電性評価のため、下部電極としてSrRuO₃を、上部電極としてPt, ITO, グラフェンなどを用いたキャパシタ構造を作製した。グラフェンは銅基板上に成長させた単層グラフェンをBiFeO₃薄膜上に転写し、フォトリソグラフィと酸素プラズマによるエッチングによりパターンニングした。

BiFeO₃薄膜やグラフェンの結晶性や微細構造などは、X線回折法(XRD)、原子間力顕微鏡(AFM)、走査型電子顕微鏡(SEM)、ラマン分光法などにより評価した。界面の電子状態やバンド曲がりの評価には、実験室及び放射光施設での光電子分光法(XPS)を用いた。光起電力効果は、波長405nmの青紫レーザー照射下での電流-電圧(I-V)測定から評価した(図1)。特に、開放端電圧(V_{oc})と短絡電流(I_{sc})の膜厚や偏向角、温度に対する依存性に着目した。

4. 研究成果

(1) 単結晶単ドメインBiFeO₃薄膜の作製

単結晶単ドメインBiFeO₃薄膜を得るために、SrTiO₃微傾斜基板を用いた。[110]方向に約4°傾斜させたSrTiO₃(100)単結晶基板上に、SrRuO₃下部電極を介してRFマグネトロンスパッタ法により作製したBiFeO₃(100)薄膜の表面AFM像を図2に示す。微傾斜基板表面の原子層ステップの下り方向に、BiFeO₃薄膜の[110]方向が揃うように面内結晶方位を制限しつつエピタキシャル成長させた。(100),(111),(113)配向のSrTiO₃基板を用いたが、いずれの結晶方位の場合もBiFeO₃薄膜はエピタキシャル成長していることをXRDにより確認した。図2に示すように、BiFeO₃薄膜表面にはステップ&テラス構造が観察され、原子レベルで平坦な表面を得た。圧電応答顕微鏡(PFM)により、BiFeO₃薄膜の面外と面内の分極の向きを調べたところ、面内はSrTiO₃[110]に、面外はSrTiO₃[001]に揃っており、単結晶かつ単ドメインのBiFeO₃薄膜を得ることに成功した。

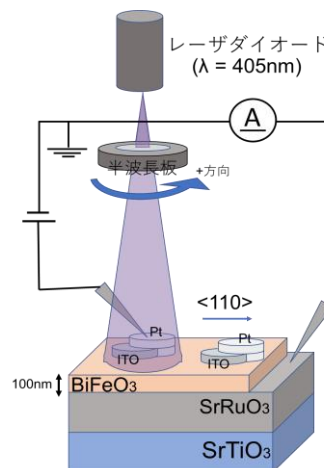


図1 BiFeO₃薄膜の縦方向光起電力効果の測定

(2) グラフェン上部電極を持つキャパシタ構造の作製

図3にPtと単層グラフェンを上部電極として測定したBiFeO₃薄膜の分極ヒステリシスループを示す。Pt電極単独で測定した場合、残留分極は60 μC/cm²であった。一方、図2の挿入図に示すように、Pt電極に重なるようにグラフェン電極を形成し、測定した分極ヒステリシスを赤線で示した。Pt電極とグラフェン電極を合わせた電極面積が1.3倍の場合、図2に示す通り分極電荷の大きさも1.3倍となり、残留分極はPt電極単独の場合と変わらず60 μC/cm²であった。このことは単層グラフェンが上部電極として金属と同様に機能していることを意味する。また、グラフェン電極を用いた場合には、抗電界がPt電極単独の場合に比べ減少していることがわかる。一般に仕事関数の大きなPtなどの貴金属を電極とした場合、BiFeO₃薄膜との界面にはショットキー障壁が形成されることが知られている。Pt電極単独の場合、ショットキー障壁での電圧降下により、分極反転には見かけ上真の抗電界よりも大きな電圧を必要とするのに対し、グラフェン電極の場合には電位障壁が存在しないもしくはPtよりも障壁高さが小さいために、抗電界が低下したことを示唆する結果と考えている。ただし、グラフェン及びPt電極下の抗電界が異なる場合には、分極ヒステリシスでは二段階の分極反転が観察されると考えられるため、分極ヒステリシスの周波数依存性や分極反転過程の観察などを調査する必要がある。

(3) グラフェン/BiFeO₃界面電子状態の観察

Pt/BiFeO₃/SrRuO₃構造では、電流-電圧特性は整流性を示し、かつその向きは分極の向きによってスイッチングできることが知られている。これは分極反転に伴って、電極界面でバンド曲がりの向きが切り替わるためである。一方、グラフェンを上部電極とした場合、界面の電位障壁の低減が期待できる。そこで、グラフェン/BiFeO₃界面のXPSによる電子状態の観察を行った。図4にBi 4fスペクトルを示す。分極向きでは、分極下向きに比べ、Bi 4fピークは0.19 eV高結合エネルギー側にシフトしていることがわかる。このことは分極の向きによってBiFeO₃薄膜表面のバンド曲がりが0.19 eV変化していることを意味する。Ptなどの貴金属電極を用いた場合に見積もられる分極の向きによるバンド曲がりの変化>0.5 eVに比べ、半分以下である。これは、バンド曲がりそのものも小さいことを示唆しており、分極ヒステリシスで観測された抗電界の低下とも一致する。これらより、高効率な光キャリアの取り出しに、グラフェン電極は有望であると考えらる。

(4) BiFeO₃薄膜の縦方向光起電力効果

BiFeO₃薄膜の縦方向光起電力効果には、異常光起電力に加え、界面の電位障壁による電荷分離の寄与も生じうる。前者は入射光の偏光と結晶方位に依存するが、後者は依存しないため、光起電力の入射光の偏光回転角に対する依存性を調べた。異常光起電力による電流 J は2階の光起電力テンソル β で表される。ここで、 I は光強度、 E は光の電界ベクトルである。

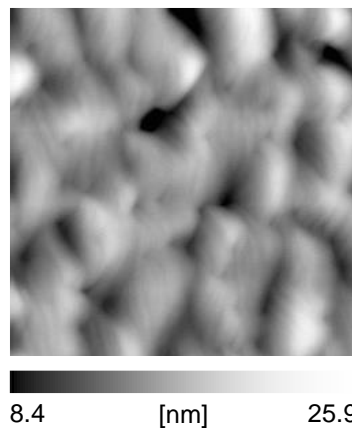


図2 BiFeO₃薄膜の表面AFM像の一例 (膜厚100 nm, 走査範囲2×2 μm²)

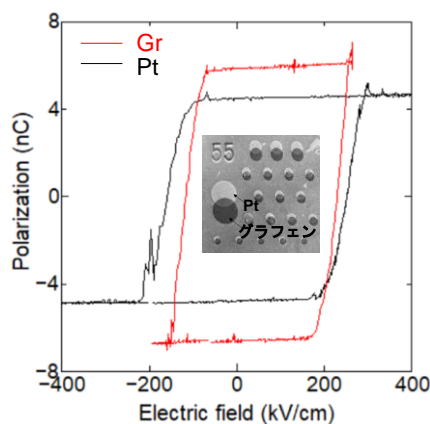


図3 BiFeO₃薄膜の分極ヒステリシスループ (挿入図は上部電極の電子顕微鏡写真)

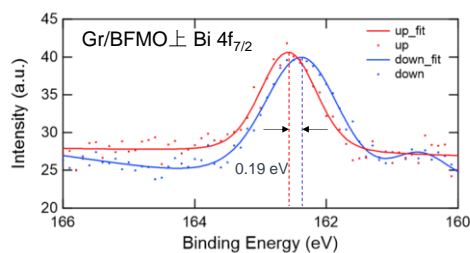


図4 グラフェン/BiFeO₃界面のBi 4f XPSスペクトル (赤:分極上向き, 青:下向き)

$$\begin{pmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{pmatrix} = I \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_{15} & -\beta_{22} \\ -\beta_{22} & \beta_{22} & 0 & \beta_{15} & 0 & 0 \\ \beta_{31} & \beta_{31} & \beta_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ E_y E_z \\ E_z E_x \\ E_x E_y \end{pmatrix}$$

BiFeO₃(001)薄膜に垂直に光を入射した場合、縦方向の光電流は次式で表され、偏向角 ϕ_p の回転に対して2倍の変化を示す。

$$\begin{aligned} J'_z &= I(\beta'_{zxx} \cos^2 \phi_p + \beta'_{zyy} \sin^2 \phi_p) \\ &= I(A \cos 2\phi_p + B) \end{aligned}$$

図5に示す通り、光起電力は偏向角 ϕ_p の回転に対して2倍の変化を示し、異常光起電力を起源とすることがわかる。偏向角に依存しない成分も重畳しており、電位障壁による電荷分離の寄与を完全に分離するには、結晶方位の異なる試料などにおけるさらなる測定が必要である。

キャリアの取り出しにおける散乱の影響を議論するため、BiFeO₃薄膜を薄膜化した場合の外部量子効率の評価を行った。図6に示すように、膜厚が150 nm以上の場合、外部量子効率は0.2%以下であったが、膜厚100 nmで不連続に上昇して1%を超え、膜厚20 nmでは2.5%に達した。これは、バリスティックな伝導を利用することで、異常光起電力効果の光電変換の効率を飛躍的に上昇させることを実証したものである。今後は薄膜化を進め、さらなる高効率化を目指す。

(5) まとめ

バリスティック伝導と電位障壁の排除による異常光起電力を発電原理とする次々世代太陽電池の可能性について検討した。グラフェンを電極に用いることで電位障壁を低減しうること、BiFeO₃薄膜そのものの高品質化により膜厚20 nmまでの薄膜化による外部量子効率の一桁の高効率化を実証した。今後は両者の融合によるさらなる高効率化の実証を目指す。

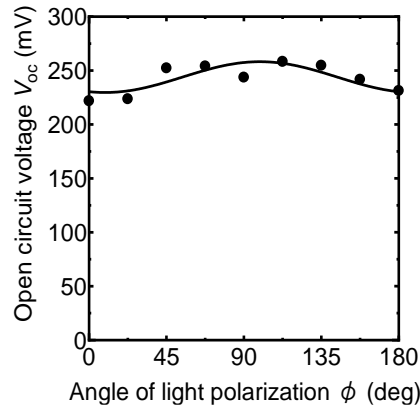


図5 開放端電圧 V_{oc} の入射光の偏向角依存性

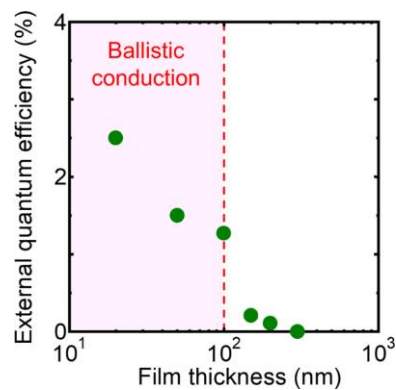


図6 BiFeO₃(001)薄膜の異常光起電力における外部量子効率の膜厚依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2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 1件）

1. 著者名 Nakashima Seiji, Kato Ren, Fujisawa Hironori	4. 巻 60
2. 論文標題 Impact of film thickness on the external quantum efficiency of bulk photovoltaic effects in Mn-doped BiFeO ₃ thin films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SFFB02 ~ SFFB02
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ac0ffb	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 -

1. 著者名 S. Nakashima, and H. Fujisawa	4. 巻 -
2. 論文標題 Evidence of Fermi level tuning in multiferroic BiFeO ₃ thin films by Mn doping for high photovoltage generation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 SPRING-8/SACLA Research Frontiers	6. 最初と最後の頁 62-63
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 中嶋誠二
2. 発表標題 強誘電体BiFeO ₃ 薄膜へのMnドーブが局所構造および電子状態へ与える影響
3. 学会等名 原子分解能ホログラフィー・不規則系機能性材料合同研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中嶋誠二, 加藤 廉, 藤沢浩訓
2. 発表標題 BiFeO ₃ 薄膜における膜厚方向のバルク光起電力効果
3. 学会等名 第38回強誘電体応用会議
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤 達也, 中嶋 誠二, 藤沢 浩訓, 大河内 拓雄
2. 発表標題 強誘電体自発分極によるグラフェン/ BiFeO ₃ 界面のエネルギーバンド変調
3. 学会等名 2021年第82回応用物理学秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小山手 厚人, 藤沢 浩訓, 中嶋 誠二
2. 発表標題 BFO薄膜の電気的特性に表面処理が及ぼす影響
3. 学会等名 第31回日本MRS年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤 廉, 中嶋 誠二, 藤沢 浩訓
2. 発表標題 BiFeO ₃ 薄膜キャパシタのバルク光起電力効果に及ぼすバリスティック伝導の影響
3. 学会等名 第31回日本MRS年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤 廉, 中嶋 誠二, 藤沢 浩訓, 木村 耕治, 八方 直久, アン アルトニケピンロケロ, 加藤 達也, 山本 裕太, 林 好一
2. 発表標題 蛍光X線ホログラフィによるMnドーブBiFeO ₃ 薄膜の電場印加下における構造解析
3. 学会等名 第69回応用物理学春季学術講演会
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 分 担 者	中嶋 誠二 (Nakashima Seiji) (80552702)	兵庫県立大学・工学研究科・准教授 (24506)	

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
---------	---------