

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K19027

研究課題名（和文）紫外-近赤外光電変換に向けたポーラー層状ペロブスカイト材料の創製

研究課題名（英文）Polar layered perovskite materials for UV-NIR photoelectric conversion

研究代表者

赤松 寛文（Akamatsu, Hirofumi）

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：10776537

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：強誘電体あるいはポーラー物質におけるバルク光起電力効果、すなわちシフト電流効果を密度汎関数法に基づいた第一原理計算を用いて予測する技術基盤を整備・強化した。紫外-近赤外領域で強い光吸収を示すポーラー材料のプラットフォーム材料として、ハイブリッド間接型強誘電体が有望であると考へ、Dion-Jacobson型層状ペロブスカイトCs(La,Nd)Nb₂O₇の構造相転移挙動と誘電特性を詳細に調べた。組成によりキュリー点を精密にチューニングできることを明らかにし、高シフト電流材料の設計に向けた有用な知見が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

鉄鋼などの製造業では高温プロセスが必須であり、熱輻射が必ず生じる。この熱輻射を電気エネルギーへ効率良く変換できれば、環境への負荷を低減できる。本研究では、強誘電体あるいはポーラー物質におけるバルク光起電力効果、すなわちシフト電流効果を用いた次世代型光-電気エネルギー変換材料の設計指針の構築に向けて、シフト電流テンソルを理論計算により予測する技術基盤の整備と強化、および、有望物質と考えられる層状ペロブスカイトの構造相転移挙動と誘電特性の調査を行なった。

研究成果の概要（英文）：We have developed and enhanced the techniques for predicting bulk photovoltaic effects, or shift current effects, in ferroelectric or polar materials using first-principles calculations based on density functional theory. Hybrid improper ferroelectrics are promising platform materials for polar materials with strong optical absorption in the UV-NIR region. The structural phase transition behavior and dielectric properties of Dion-Jacobson-type layered perovskite Cs(La,Nd)Nb₂O₇ were investigated in detail. It was found that the Curie point can be precisely tuned by the composition, which is a useful knowledge for the design of materials with high shift current.

研究分野：無機固体化学

キーワード：光-電気エネルギー変換材料 層状ペロブスカイト 第一原理計算

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

鉄鋼などの製造業では高温プロセスが必須であり、熱輻射が必ず生じる。この熱輻射を電気エネルギーへ効率良く変換できれば、環境への負荷を低減できる。現在実用化している光-電気エネルギー変換システムでは、半導体の pn 接合などのヘテロ構造により光誘起キャリアを分離する方法が採用されている。しかし、その代表的な半導体材料である Si のバンドギャップは 1.1 eV 程度であり、熱輻射に含まれる近赤外より長波長側の電磁波を利用できない。一方で最近、強誘電体あるいはポラー物質におけるバルク光起電力効果、すなわちシフト電流効果を用いた次世代型光-電気エネルギー変換デバイスが注目を集めている。この効果は中心対称性のない物質の光電子励起過程における電荷中心のシフトを起源とする量子力学的効果である。このシフト電流効果による光-電気エネルギー変換では、開放端電圧に制限がなく、発電効率がバンドギャップに制限されないため、熱輻射を最大限に利用できる。しかしながら、シフト電流の表式は非常に複雑であるため、高シフト電流材料の設計指針は確立しておらず、材料開発はほとんど進んでいない。

2. 研究の目的

本研究では、従来型の光発電システムとは全く異なる原理で駆動し、紫外-近赤外領域の電磁波を最大限に利用できる革新的光-電気エネルギー変換材料の創製を目指す。本研究の課題は①第一原理計算による高シフト電流材料の設計指針の確立および②紫外-近赤外領域で強い光吸収を示すポラー材料の創製である。シフト電流スペクトルを理論計算する基盤を確立するため、いくつかの典型的な強誘電体あるいは圧電体に対して、密度汎関数理論に基づいた第一原理計算を用いて電子状態計算を行い、得られた波動関数をワニエ関数に変換し、シフト電流スペクトルの計算を行った。また、紫外-近赤外領域で強い光吸収を示すポラー材料のプラットフォーム材料として、ハイブリッド間接型強誘電体が好適であると考えた。シフト電流を観測するためには電界ポーリングが必要である。したがって、キュリー点を制御することが必要になる。そこで本年度は、我々のグループがこれまでに強誘電性を実証してきた Dion-Jacobson 型層状ペロブスカイト $\text{CsNdNb}_2\text{O}_7$ に大きな希土類イオンをドーピングすることにより、構造相転移温度の制御可能性を検討した。

3. 研究の方法

典型的な強誘電体である BaTiO_3 (空間群: $P4mm$) の電子状態密度・電子バンド構造を Quantum Espresso コードを用いて計算した。PBE 型の GGA 汎関数を用いた。Wannier90 コードを用いて、得られたバンド構造をワニエ関数によりフィッティングした。ワニエ関数により記述された電子状態を用いて、シフト電流スペクトルを計算した。

また、固相反応法を用いて、 $\text{Cs}(\text{La},\text{Nd})\text{Nb}_2\text{O}_7$ 系のセラミックス試料を合成した。はじめに、出発原料である La_2O_3 、 Nd_2O_3 、および Nb_2O_5 を物理吸着水、化学吸着水除去のために大気中 900 °C で 12 h 熱処理した。 Cs_2CO_3 と熱処理後の La_2O_3 と Nd_2O_3 、 Nb_2O_5 を、合成中の揮発を考慮して、モル比 1 : 1-x : x : 2 の量論比よりもアルカリ炭酸塩が 50 % 過剰になるように秤量した。このよ

うにして決めたモル比 $1.5:1-x:x:2$ の混合粉末を湿式混合した。混合した粉末を 40 MPa, 1 min 一軸加圧し、さらに冷間等方圧加圧(CIP)を用いて 200 MPa, 5 min 加圧を行い、成型を行った。アルミナるつぼの中に白金板を敷き、その上に成型体を置いて 850 °C の電気炉で 12 h 焼成し、仮焼体を得た。ペレット内部と外側の焼結具合を均一化させるために、仮焼体を一度粉碎し、再成型し、1000 °C で 48 h 焼結し、緻密な焼結体を合成した。SPring-8 のビームライン BL02B2 において、温度可変放射光粉末 X 線回折測定を行い、構造相転移挙動を明らかにした。

4. 研究成果

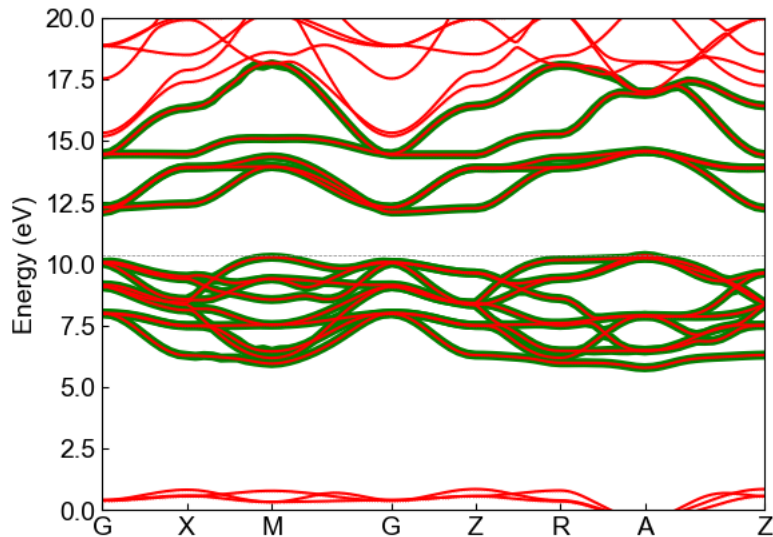


図 1. BaTiO₃(空間群: $P4mm$)のバンド構造(赤)およびワニエ関数によるフィッティング(緑)。点線は価電子帯上端を示す。

図 1 に BaTiO₃(空間群: $P4mm$)のバンド構造を示す。価電子帯および伝導帯の一部をワニエ関数によりフィッティングした。ワニエ関数によりフィッティングすることによって、波動関数を逆空間で容易に内挿することができる。図 2 に BaTiO₃(空間群: $P4mm$)のシフト電流テンソルを示す。シフト電流スペクトルは、電子状態密度計算における逆空間サンプリング密度に依存することが明らかになった。例えば、逆空間サンプリング密度が低い場合、空間群 $P4mm$ の BaTiO₃ では対称性の制約によりゼロになるはずのシフト電流テンソル成分 σ_{11} および σ_{22} が有限値をとった。この問題は逆空間サンプリング密度を増加することにより解決できた。また、中心対称性をもたない GaAs (空間群: $F-43m$) についてもシフト電流スペクトルを計算した。シフト電流のテンソル形状は点群から予測されるものと一致した。

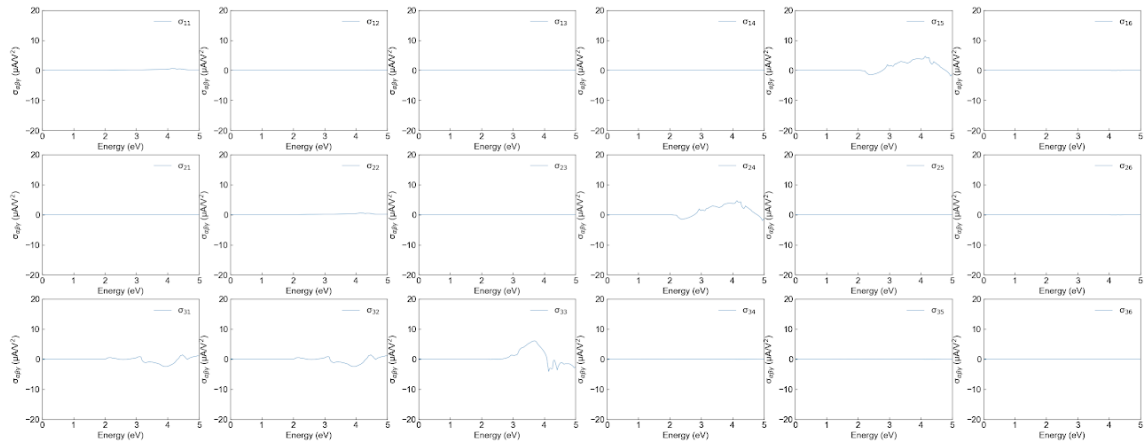


図 2. BaTiO₃(空間群: *P4mm*)のシフト電流テンソル。

固相反応法を用いて合成した CsLa_{1-x}Nd_xNb₂O₇ 組成のセラミックス粉末試料について、Spring-8 のビームライン BL02B2 において、温度可変放射光粉末 X 線回折測定を行い、構造相転移挙動を明らかにした。典型的なデータとして、図 3 に CsLa_{0.5}Nd_{0.5}Nb₂O₇ の 100 K における放射光 XRD パターンとリートベルト解析の結果を示す。CsLa_{0.5}Nd_{0.5}Nb₂O₇ は室温では常誘電構造 *C2/m* を示すが、100 K では強誘電構造 *P2₁am* を示す。誘電率の温度依存性測定を行なったところ、室温付近で構造相転移を示すことが明らかになった。電気分極-電場曲線測定からもその結果が支持された。La の固容量の増加に伴い、構造相転移温度が単調に低下することが明らかになり、キュリー点を精密にチューニングできることを明らかにした。シフト電流を観測するためには電界ポーリングが必要である。したがって、キュリー点を制御することが必要になる。高シフト電流材料の設計に向けた有用な知見が得られた。

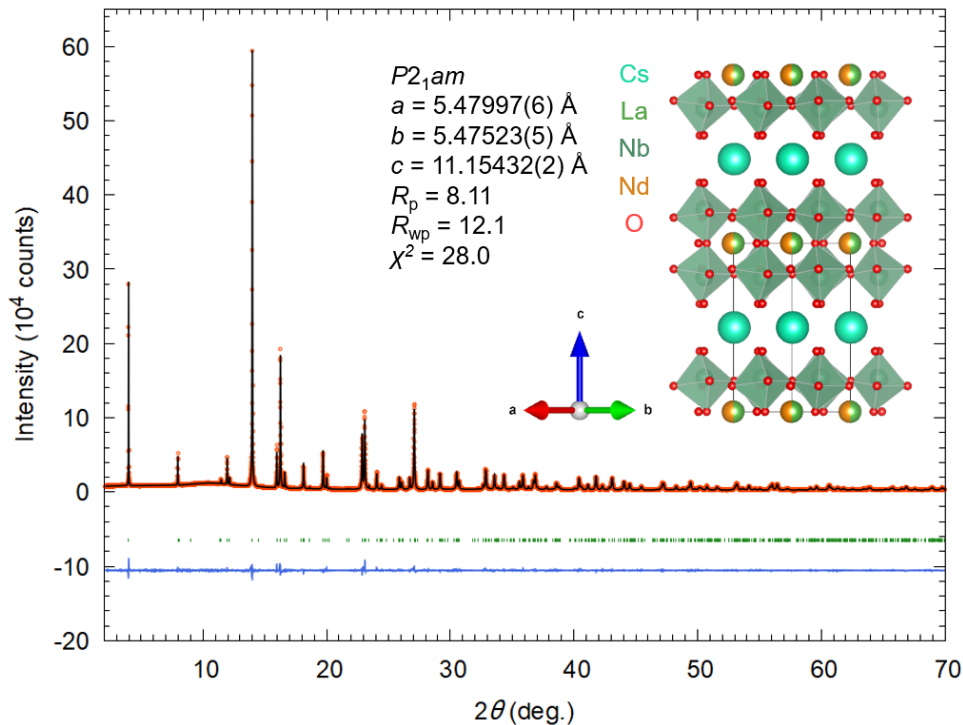


図 3. CsLa_{0.5}Nd_{0.5}Nb₂O₇ の 100 K における放射光 XRD パターンとリートベルト解析。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Yoshida Suguru, Akamatsu Hirofumi, Hayashi Katsuro	4. 巻 127
2. 論文標題 Electronic Origin of Non-Zone-Center Phonon Condensation: Octahedral Rotation as a Case Study	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 215701-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.127.215701	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 Matsuo Yumi, Matsukawa Yuko, Kitakado Masahiro, Hasegawa George, Yoshida Suguru, Kubonaka Ryoto, Yoshida Yuya, Kawasaki Tatsushi, Kobayashi Eiichi, Moriyoshi Chikako, Ohno Saneyuki, Fujita Koji, Hayashi Katsuro, Akamatsu Hirofumi	4. 巻 61
2. 論文標題 Topochemical Synthesis of LiCoF ₃ with a High-Temperature LiNbO ₃ -Type Structure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 11746 ~ 11756
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.2c01439	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3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 松尾祐美、松川祐子、北角将晃、赤松寛文、長谷川丈二、吉田傑、大野真之、林克郎
2. 発表標題 低許容因子ペロブスカイト型フッ化物Li _x CoF ₃ のトポケミカル合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石淵圭祐、赤松寛文、吉田傑、大野真之、林克郎
2. 発表標題 層状ペロブスカイトNaLaTi _{0.4} へのフッ素導入による配位八面体回転誘起
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hirofumi Akamatsu, Keisuke Ishibuchi, Suguru Yoshida, Saneyuki Ohno, Katsuro Hayashi
2. 発表標題 Fluorination-Induced Rotations of Anion Coordinated Octahedra in a Layered Perovskite NaLaTiO ₄
3. 学会等名 International Conference on Mixed Anion Compounds
4. 発表年 2021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

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