

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420884

研究課題名(和文) 金属酸化物中の欠陥の分光とエネルギー機能

研究課題名(英文) Defects in metal oxides: spectroscopy of their functions in energy science

研究代表者

蜂谷 寛 (Hachiya, Kan)

京都大学・エネルギー科学研究科・准教授

研究者番号：90314252

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：おもにZnOのウルツ鉱型、SrTiO<sub>3</sub>のペロブスカイト型の単結晶に中赤外自由電子レーザーを照射し、特定の格子振動の励起による格子振動-電子間の相互作用を明らかにした。金属酸化物では欠陥生成によりキャリアが生じ、強い電子格子相関の下での伝導によりエネルギー機能が発現する。同じウルツ鉱のGaNではA<sub>1</sub>(LO)モードの選択励起に成功したが、ZnOでは欠陥の発光により妨げられるため、紫外放射光による分光を行った。

研究成果の概要(英文)：Mid-infrared free-electron laser was used to investigate phonon properties in metal oxide single crystals, wurtzite ZnO and perovskite SrTiO<sub>3</sub>, with an emphasis on their electron-lattice interactions. Carriers in metal oxides are created for charge compensation during defects formation. Functions of energy conversion devices emerge, affected by carrier transportation under strong interactions with lattice vibrations. A<sub>1</sub>(LO) mode in GaN, which also has wurtzite structure, was successfully excited selectively, while ZnO, which is non-stoichiometric oxide and has defects, failed because of photoluminescence from defects. Spectroscopy of the defects with UVSOR was also performed.

研究分野：固体材料物性

キーワード：エネルギー生成・変換

### 1. 研究開始当初の背景

導電性金属酸化物は、量子ナノ構造/有機薄膜多層構造等を利用した次世代の太陽電池材料において、その光エネルギー変換効率を左右する。酸化亜鉛は、そのもっとも代表的なものの中のひとつである。それらの金属酸化物半導体において、導電性を決めるドナー/アクセプターの濃度は、不純物のドーピングのみならず、化合物としての不定比性によっても劇的に変化する。その結果、光エネルギー変換効率も、半導体特性の変化、すなわち、キャリアの種類・数の変化を通じて大きく変化するために、必然的に、化合物の不定比性の原因であるところの作製時の雰囲気・温度制御等のパラメーターに強く依存する。実際、金属酸化物を構成要素として含むエネルギー機能材料は、作製時の環境によってその特性が変わることがしばしば見いだされているが、通常の半導体材料としてのドーパントによるドナー/アクセプターの設計のみならず、不定比性の本質である欠陥特性をも特性決定の重要な要因として含むという複合的な性格により、そのメカニズムの理解は不十分である。

本申請者は、これまで、代表的な不定比酸化物である酸化チタン、酸素空孔構造をイオン伝導のキャリアとする固体電解質の中でもっとも一般的な安定化ジルコニア、各種光エネルギー利用システムのみならず発光材料としても非常に大きく注目される酸化亜鉛を対象として、おもにフォトルミネッセンス・光吸収スペクトル測定による光学的評価技術の応用により、欠陥の形成するバンドギャップ内電子構造の研究を行ってきた。中でも酸化亜鉛に対しては、前2者の酸化物と同程度の不定比性・空孔構造を基盤とした物性の理解が一般的ではないために、発光スペクトル等に現れる局在状態に起因するスペクトル構造に対する個別的な解釈を主とするこれまでの内外の従来研究を超えることを目的とした研究への展開を企図している。

本申請の研究は、上述の格子欠陥のおよぼす半導体特性の変化を、光物性物理に基づいた光学的評価技術を主たる手法とし、明らかにすることを目的とする。

### 2. 研究の目的

金属酸化物が構成要素として作製・使用される場合を中心とした幅広い環境での光学特性が研究対象となるが、各環境での光励起によるキャリア生成において、欠陥構造の起因するものがどのような部分を占めるのか、そのメカニズムを、とくに酸化亜鉛のバンドギャップ内電子構造のつくる光スペクトル中の構造の理解を手がかりに展開することを、本研究期間内の研究内容としている。

研究室内の既設の装置による分光測定のみならず、後述の通り、自由電子レーザー実験装置などをも積極的に利用した欠陥準位

の分光により、光励起メカニズムを明らかにする。光利用を行う各系において、必要とされるキャリア励起を最適なバンドに行い、どのように求められる伝導度を実現するか、分光と電氣的評価技術により蓄積された知見とにより可能になると考えられる。

### 3. 研究の方法

研究方法として用いるのは、主に、分光光度計による吸収スペクトル測定、フォトルミネッセンス測定、および、ラマン散乱スペクトル測定である。吸収スペクトルにおける吸収端の詳細な解析とフォトルミネッセンスおよびフォトルミネッセンス励起スペクトル測定によって欠陥の電子状態が、ラマン散乱スペクトルにより欠陥生成に伴う局所構造の変化が、密度汎関数法・ハイブリッド法などによる計算との対応によって具体的な局所構造とその電子状態が明らかになる。現在既に着手している酸化亜鉛(ZnO)・酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)を引き続き測定に用い、フォトルミネッセンスの励起・ラマン散乱の励起光源には、実験室の He-Cd レーザー・Nd-YAG レーザー等に 加えて、共同研究先の 自由電子レーザー実験設備(京都大学エネルギー理工学研究所)、放射光施設等を適宜利用して共同研究を行う。

多層膜を用いた太陽電池において重要なバンドのオフセット等を調べるために、X線光電子分光による測定も並行して行う。

ナノロッド、ナノドット等の構造は、バルクに対する表面の割合が高く、かつ、面方位による強い結晶成長の違いが見いだされている(例:W.-J. Li et al., Journal of Crystal Growth 203, 186 (1999))。したがって、ナノ構造の生成速度・安定性のみならず、雰囲気制御に対する応答の速さ・大きさの作製構造に対する依存性も大きくなるのが期待される。これらの構造に対しても、明確に定義可能な制御パラメーターを考察するとともに、表面-欠陥構造が光エネルギー機能に及ぼす影響がいかなるものであるかを明らかにすることを目指す。

### 4. 研究成果

単結晶 ZnO をはじめとする、次世代の太陽電池材料においてその変換効率を左右する金属酸化物を主な研究対象として、特に効率を決定づける光学フォノンモードの、中赤外パルス自由電子レーザーによる選択励起と、フォノン励起により物性に及ぼされる効果を明らかにする分光法の確立に注力した。

ZnO の欠陥由来の PL 分光の結果を踏まえ、同じ結晶構造の GaN における A1(L0)モードの選択的格子振動励起を行った。ZnO においては、不純物や欠陥に由来する発光が二光子励起によっておこるため、ラマン散乱信号の S/N 比を低下させる一方で、そのような効果の生じない GaN では十分な S/N 比でフォノン選択励起の信号を観測することができた。本

成果について報告した論文、Jpn. J. Appl. Phys., 56, 022701 (2017) は、JJAP “Spotlights” 論文に選ばれた。

立方晶ペロブスカイト型構造の SrTiO<sub>3</sub> (STO) を試料として用い、太陽電池材料として非常に高いエネルギー機能を持つ半導体における、フォノンの媒介により発現される物性の解明への展開を目指した。立方晶の STO においては、対称性の高さに起因するフォノン・モードの少なさが、選択的格子振動励起の観測を阻害している。その回避のためには、STO におけるカチオン置換による欠陥生成を通じた電子ドーピングや、多結晶試料による選択律の緩和が知られる。

Si 酸化物表面、高分子、などにおいて作成されたナノ構造の欠陥分光も行い、成果を論文として発表している。

#### 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)

Muneyuki Kagaya, Kyohei Yoshida, Heishun Zen, Kan Hachiya, Takashi Sagawa and Hideaki Ohgaki

“Mode-selective phonon excitation in gallium nitride using mid-infrared free-electron laser”

Japanese Journal of Applied Physics, Volume 56, Number 2, 022701 (2017)

DOI: 10.7567/JJAP.56.022701

Yoshihide Sakanaka, Akira Murata, Takuya Goto, Kan Hachiya

“Electrodeposition of porous Si film from SiO<sub>2</sub> in molten BaCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-NaCl”

Journal of Alloys and Compounds, volume 695, pp. 2131-2135 (2017)

DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.11.056

Navaporn Kaerkitcha, Surawut Chuangchote, Kan Hachiya, Takashi Sagawa

“Influence of viscosity ratio of polyacrylonitrile/poly(methyl methacrylate) solutions on core-shell fibers prepared by coaxial electrospinning”

Polymer Journal, accepted (2017)

DOI: 10.1038/pj.2017.8

Eung-min Kim, Pipat Ruankham, Jae-hyeong Lee, Kan Hachiya, and Takashi Sagawa

“Ag-In-Zn-S quantum dots for hybrid organic-inorganic solar cells”

Japanese Journal of Applied Physics, vol. 55, no. 2S, 02BF06/1-5 (2016)

DOI: 10.7567/JJAP.55.02BF06

Kyohei Yoshida, Taro Sonobe, Heishun Zen, Kan Hachiya, Kensuke Okumura, Kenta Mishima, Motoharu Inukai, Hani Negm,

Konstantin Torgasin, Mohamed

Omer, Ryota Kinjo, Toshiteru Kii, Kai Masuda and Hideaki Ohgaki

“Effect of microwave irradiation on the electronic structure of ZnO”

Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 83, pp. 47-51 (2015)

DOI: 10.1016/j.jpccs.2015.03.013

Yoshihide Sakanaka, Takuya Goto and Kan Hachiya

“Electrochemical Formation of Ca-Si in Molten CaCl<sub>2</sub>-KCl”

Journal of The Electrochemical Society, volume 162, issue 4, pp. D186-D191 (2015)

DOI: 10.1149/2.1021504jes

[学会発表](計 26 件)

竹本亮太, 吉田恭平, 全 炳俊, 蜂谷 寛, 佐川 尚, 大垣英明,

“中赤外自由電子レーザーによる機能材料における選択的格子振動励起”, 2017 年 応用物理学会春季講演会, 2017 年 3 月 16 日, パシフィコ横浜(神奈川県横浜市)

桂山 翼, 村田智哉, 吉田恭平, 全 炳俊, 田伐俊介, 蜂谷 寛, 紀井俊輝, 増田 開, 大垣英明

“中赤外自由電子レーザーを用いた 6H-SiC の選択的格子振動励起の観測”, 第 26 回(平成 28 年度)日本赤外線学会研究発表会, 2016 年 11 月 17 日, 自然科学研究機構 国立天文台(東京都三鷹市)

Tsubasa Katsurayama, Tomoya Murata, Kyohei Yoshida, Heishun Zen, Kan Hachiya, Takeshi Nogi, Sikharin Suphakul, Konstantin Torgasin, Toshiteru Kii, Kai Masuda, Hideaki Ohgaki,

“Observation of mode-selective phonon excitation of 6H-SiC by MIR-FEL Pump and Pico-second Probe Laser”, IRMMW-THZ 2016, 41st International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, 25-30 SEPTEMBER 2016, COPENHAGEN (DENMARK)

R. Takemoto, K. Yoshida, H. Zen, K. Hachiya, T. Sagawa, H. Ohgaki,

“Selective phonon-mode excitation in perovskite functional materials for energy conversion by mid-infrared free-electron laser”, The 7th International Symposium of Advanced Energy Science - Frontiers of Zero Emission Energy -, Sept. 5-7, 2016, 百周年記念館, 京都大学吉田キャンパス(京都府京都市)

蜂谷 寛

“中赤外自由電子レーザーによるペロブスカイト型および関連化合物における選択的格子振動励起”, 2016 年有機エレクトロニクスシンポジウム, 2016 年 12 月 5 日, きはだホール, 京都大学宇治キャンパス(京都府宇治市)

K. Hachiya,  
“Mode-selective Phonon Excitation in Widegap Semiconductors”, The Joint Conference of 6th International Symposium on Physical Sciences in Space (ISPS) and 10th International Conference on Two-Phase Systems for Space and Ground Applications (ITTW), 2015年9月14日-18日、同志社大学今出川キャンパス、(京都府京都市)

Yosuke Shimizu, Shu Takashima, Yoshihide Sakanaka, Takuya Goto1, Kan Hachiya, Yasuhiro Fukunaka

“Electrodeposition of Silicide Film Form Silicate Rock” The Joint Conference of 6th International Symposium on Physical Sciences in Space (ISPS) and 10th International Conference on Two-Phase Systems for Space and Ground Applications (ITTW), 2015年9月14日-18日、同志社大学今出川キャンパス、(京都府京都市)

Kentarao Nakajima, Yoshihide Sakanaka, Takuya Goto, Kan Hachiya, Takehiko Ishikawa,

“Electrodeposition of Iron Based Alloy from Iron Oxides in Molten Salt” The Joint Conference of 6th International Symposium on Physical Sciences in Space (ISPS) and 10th International Conference on Two-Phase Systems for Space and Ground Applications (ITTW), 2015年9月14日-18日、同志社大学今出川キャンパス、(京都府京都市)

Tomoya Murata, Tsubasa Katsurayama, Toshiteru Kii, Torgasin Konstantin, Kai Masuda, Takeshi Nogi, Hideaki Ohgaki, Sikharin Suphakul, Heishun Zen, Kyohei Yoshida, Kan Hachiya

“Development of Phonon Dynamics Measurement System by MIR- FEL and Pico-second Laser” FEL2015 37th International Free Electron Laser Conference, 23-28 August 2015, Daejeon Convention Center, Daejeon, (Korea)

Muneyuki KAGAYA, Kyohei YOSHIDA, Heishun ZEN, Kan HACHIYA, Takashi SAGAWA, Hideaki OHGAKI

“Mode-selective phonon excitation in wide-bandgap semiconductor by mid-infrared free-electron-laser”, The 6th International Symposium of Advanced Energy Science, 2015年8月31日-9月3日、京都大学宇治キャンパス (京都府宇治市)

村田智哉, 吉田恭平, 全 炳俊, 蜂谷 寛, 桂山 翼, 野儀武志, S.Suphakul, K.Torgasin, 紀井俊輝, 増田開, 大垣英明  
“ピコ秒レーザーを用いた中赤外自由電子レーザー誘起選択的格子振動励起の観測”, 第

25回(平成27年度)日本赤外線学会研究発表会, 2015年10月22日、中部大学(愛知県春日井市)

Navaporn Kaerkitcha・早川祐司・加賀屋宗志・蜂谷 寛・佐川 尚

“電界紡糸炭素複合ナノファイバーの作製と特性評価” 第61回高分子研究発表会(神戸), 兵庫県民会館, (兵庫県神戸市)

立山 優, 片所優宇美, 村田澄彦, 梁 云峰, 松岡俊文, 蜂谷 寛, 福中康博, 三野泰之, 下河原麻衣

“石油増進回収技術への応用を目的とした固液界面における吸着構造解析”, 平成27年度(2015年)石油技術協会 春季講演会, 2015年6月10日, 国立オリンピック青少年総合センター(東京都渋谷区)

木下 貢, 後藤琢也, 蜂谷 寛  
“溶融塩化物中における酸素欠陥チタニアナノチューブの形成とその物性評価及び光学特性の評価”, 第47回溶融塩化学討論会 2015年10月29日, 神戸大学百年記念館六甲ホール(兵庫県神戸市)

村田智哉, 全炳俊, 吉田恭平, 蜂谷 寛, 桂山 翼, 野儀武志, S.Suphakul, K.Torgasin, 紀井俊輝, 増田 開, 大垣英明,

“ピコ秒レーザーを用いた中赤外自由電子レーザー誘起選択的格子振動励起の観測” 第22回FELとHigh-Power Radiation 研究会, 2016年1月22日~2016年1月23日, 高エネルギー加速器研究機構(茨城県つくば市)

武内あづ彩, 佐川 尚, 蜂谷 寛  
“有機薄膜太陽電池用 SrTiO<sub>3</sub> ナノ構造体の作製と光電変換特性評価”, 日本化学会第96春季年会(2016), 2016年3月24日-27日, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市)

八木雄太郎, 蜂谷 寛, 佐川 尚  
“種々の配位子を用いた ZnS-AgInS<sub>2</sub> ナノ粒子の作製と有機-無機ハイブリッド太陽電池への応用”, 日本化学会第96春季年会(2016), 2016年3月24日-27日, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市)

Muneyuki KAGAYA, Kyohei YOSHIDA, Heishun ZEN, Kan HACHIYA, Takashi SAGAWA, Hideaki OHGAKI,

“Mode-selective phonon excitation in wide-bandgap semiconductor by mid-infrared free-electron-laser”, The 5th International Symposium of Advanced Energy Science, September 30 - October 2, 2014年9月30日, 京都大学宇治キャンパス (京都府宇治市)

S. Takashima, S. Ueda, T. Goto, K. Hachiya

“Electrochemical Formation of Calcium Silicide on Silicon Substrate in CaCl<sub>2</sub>-KCl Melt”, The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-6), 23-27 November, 2014, Kyoto International Conference Center, (京都府京都市)

M. Kinoshita, T. Sasa, T. Goto, K. Hachiya

“ Formation of Titania Nanotube with Visible Light Activity by Electrochemical Reduction ”, The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-6), 23-27 November, 2014, Kyoto International Conference Center, ( 京都府京都市 )

②吉田恭平, 園部太郎, 全 炳俊, 蜂谷 寛, 村田智哉, 梅村勇輔, 犬飼元晴, Sikhari Suphakul, Negm Hani, Konstantin Torgasin, 紀井俊輝, 増田 開, 大垣英明,

“ アンチストークスラマン散乱分光を用いた中赤外自由電子レーザーによる選択的格子振動励起の直接観測 ”, 第 28 回日本放射光学学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2015 年 1 月 10-12 日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス ( 滋賀県草津市 )

②吉田恭平, 園部太郎, 全 炳俊, 蜂谷 寛, 村田 智哉, 梅村勇輔, 犬飼元晴, Sikhari Suphakul, Negm Hani, Konstantin Torgasin, 紀井俊輝, 増田 開, 大垣英明,

“ アンチストークスラマン散乱分光法を用いた中赤外自由電子レーザーによる選択的格子振動励起の直接観測 ”, 第 24 回 ( 平成 26 年度 ) 日本赤外線学会研究発表会, 2014 年 11 月 27-28 日, 大阪府立大学中百舌鳥キャンパス学術交流会館 ( 大阪府堺市 )

③村田智哉, 吉田恭平, 園部太郎, 全 炳俊, 蜂谷 寛, 梅村勇輔, 犬飼元晴, Sikhari Suphakul, Negm Hani, Konstantin Torgasin, 紀井俊輝, 増田 開, 大垣英明

“ ポンププローブ実験に向けた中赤外 FEL とピコ秒レーザーの同時照射システムの開発 ”, 第 24 回 ( 平成 26 年度 ) 日本赤外線学会研究発表会, 2014 年 11 月 27-28 日, 大阪府立大学中百舌鳥キャンパス学術交流会館 ( 大阪府堺市 )

④木下 貢, 後藤 琢也, 蜂谷 寛

“ 溶融塩中における可視光応答型チタニアナノチューブの形成 ”, 公益社団法人電気化学会第 82 回大会, 2015 年 3 月 15 日-17 日, 横浜国立大学 ( 神奈川県横浜市 )

⑤高島 崇, 坂中 佳秀, 後藤 琢也, 蜂谷 寛

“ 溶融 CaCl<sub>2</sub>-KCl 中における単結晶 Si 基板への Ca-Si の共析 ”, 公益社団法人電気化学会第 82 回大会 2015 年 3 月 15 日-17 日, 横浜国立大学 ( 神奈川県横浜市 )

⑥坂中佳秀, 高島 崇, 後藤琢也, 蜂谷 寛

“ 溶融 CaCl<sub>2</sub>-KCl 中における Ca-Si 形成 ”, 第 46 回溶融塩化学討論会, 2014 年 11 月 13 日-14 日, かずさアカデミアホール ( 千葉県木更津市 )

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

蜂谷 寛 ( HACHIYA, Kan )

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・准教授

研究者番号 : 9 0 3 1 4 2 5 2