

令和元年6月18日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06256

研究課題名(和文) 鉄系ペロブスカイト酸化膜の強誘電性分極を用いた新規太陽電池の創成

研究課題名(英文) Fabrication of novel solar cell using ferroelectric polarization in Fe-based perovskite oxide

研究代表者

森本 章治 (MORIMOTO, Akiharu)

金沢大学・電子情報通信学系・教授

研究者番号：60143880

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：従来の光起電力効果と異なる強誘電体ペロブスカイト薄膜太陽電池が注目されており、我々はNdを置換したBiFeO<sub>3</sub>系(BNF)試料を独自に作製し光起電力特性の評価を行った。

これまでは高価な単結晶Nb:STO基板上でBNF薄膜を作製してきたが、安価なPt/Si基板上にパルスレーザー堆積法を用いてBNF膜太陽電池を作製し、安価なPt/Si基板上でもNb:STO基板上とほぼ同等の光起電力特性を得た。さらにこの試料の熱処理により光起電力特性を改善し、単結晶型試料よりも優れた光起電力特性を得るとともに、本試料の膜厚依存性調査により光起電力特性が強誘電体薄膜の電気分極に起因することを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の光起電力効果と異なる強誘電体ペロブスカイト薄膜太陽電池の課題は、その光起電力特性の起源を明らかにし、光起電力特性を改善することである。我々独自のNdで置換したBiFeO<sub>3</sub>系(BNF)太陽電池は、多くの強誘電体太陽電池の中でもその性能が高く、この試料を低コストのPt/Si基板上で実現し性能を改善したことは太陽電池応用には重要である。また、この光起電力が強誘電体薄膜の強誘電性分極誘起反電界モデルでかなり説明可能なことを示したことは、太陽電池応用のみならず、並行して進めているのほぼ同等構造の強誘電体抵抗スイッチングメモリFe-ReRAMのメモリ機構解明にも大いに貢献することが期待される。

研究成果の概要(英文)：Solar cell using ferroelectric perovskite thin film with mechanism different from conventional photovoltaic effect has attracted much attention. We originally fabricated Nd-doped BiFeO<sub>3</sub> (BNF) sample and performed characterization of the photovoltaic properties.

So far, we have fabricated BNF film on expensive single-crystal Nb:STO substrate. In the present study we fabricated BNF film solar cell using the pulse laser deposition on inexpensive Pt/Si substrate. Then we obtained an excellent photovoltaic property on the sample with Pt/Si substrate, comparable to that on the sample with Nb:STO substrate. Furthermore, we improved photovoltaic properties by the annealing of this sample and obtained a photovoltaic property superior to a single-crystal sample. In addition, we showed that photovoltaic properties are caused by the electric polarization of the ferroelectric film from the BNF film thickness-dependence investigation.

研究分野：電子・電気材料工学

キーワード：強誘電体薄膜 電気分極誘起光起電力 希土類・遷移金属置換 パルスレーザー堆積 酸素欠損の影響  
膜厚依存性

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 太陽電池の問題：現在の太陽電池は、コスト、資源量、環境負荷、耐久性などで、多くの問題を抱えている。太陽電池の飛躍的な普及のためには、低コスト、低環境負荷、高耐久性を兼ね備えた新規太陽電池材料の開発は焦眉の急である。

(2) 新規強誘電体太陽電池にかかる国内・国外の研究動向及び位置づけ：従来の半導体の代わりに  $\text{BiFeO}_3(\text{BFO})$  強誘電体を用いた全く新しいタイプの太陽電池が、最近 Yang 等[参考文献 1]によって報告された。しかし、この光起電力機構は十分には解明されておらず、光学ギャップが 2.7eV と大きく、その変換効率も低い。

(3) BFO 強誘電体とは、メモリやアクチュエータなどとして広く使用されている  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) 強誘電体が有害な Pb を含むため、Pb の代わりに Bi を用いた非鉛強誘電体として研究開発されている材料である。最近、BFO 強誘電体で Fe サイトに Cr 置換を行うことで変換効率を飛躍的に高めたという研究成果がイタリア・カナダの共同研究グループから発表されるなど、国外ではこの太陽電池にかかる研究は活発になっているが、発電原理の新規性から大きな可能性を秘めているにもかかわらず我が国ではまだ研究が広がっていない。[参考文献 1] S. Y. Yang, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 062909.

### 2. 研究の目的

(1) 本研究では、新しい光起電力機構を解明すると共に、Fe 系酸化物を主成分とする BFO 強誘電体の一部 Cu 置換により、強誘電性を維持しながら光学ギャップを低減し、光キャリアの分離・輸送特性を改善することにより、太陽電池性能を大幅に改善することを目的とする。具体的には、現時点での変換効率約 0.1% を十数% までに高めることを目標とする。

(2) そのため、現在の BFO 系酸化物材料での光学ギャップ 2.7 eV を更に低減して、特に赤色から赤外領域での吸収係数を  $10^5$  以上に高め、かつ価電子帯でのホール移動度を高め、AM1.5 条件での短絡電流密度を約  $10 \text{ mA/cm}^2$  にまで向上させることをめざす。そのために用いる手法が Fe の一部 Cu 置換である。

### 3. 研究の方法

基板として単結晶  $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  基板及び Pt/Si 基板を用い、 $\text{Bi}_{1.0}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{1.0}\text{O}_3$  (BNF) 酸化物薄膜、および Pt 上部電極を Pulsed Laser Deposition 法を用いて堆積することにより、薄膜型キャパシタ構造を作製した。作製した試料の構造解析を XRD、SEM、電気特性評価を誘電体評価システム FCE-3 により行った。光起電力効果には、光源として集光レンズにより集光させた白色 LED を用いた。光照射強度は約  $500 \text{ mW/cm}^2$  である。J-V 特性評価を半導体パラメータアナライザ (B2901A) により行った。

### 4. 研究成果

(0)  $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  基板に作製した Cu 置換 BNF 薄膜の光起電力特性

Fe サイトを Cu に置換して光起電力特性を調べた。その結果、Cu 置換量の増加による光学ギャップの低減は観測されなかったが、上部 ITO 電極を用いた場合に、可視光領域における吸収係数の増加及びリーク電流の低減を確認した。得られた開放端電圧は約 0.22eV、短絡電流密度は約  $0.3 \text{ mA/cm}^2$  であった。

(1) Pt/Si 基板上に作製した BNF 薄膜の光起電力特性

我々は高価な単結晶  $\text{Nb}:\text{STO}$  基板を、下部電極に酸化物電極  $\text{SrRuO}_3$  (SRO) を用い、単結晶 BNF 膜を作製してきた。ここでは Pt/Si 基板を用い、多結晶 BNF 膜の作製を試み、強誘電性と光起

電力特性の関係について評価した。

### (1-1) 結晶性及び強誘電性

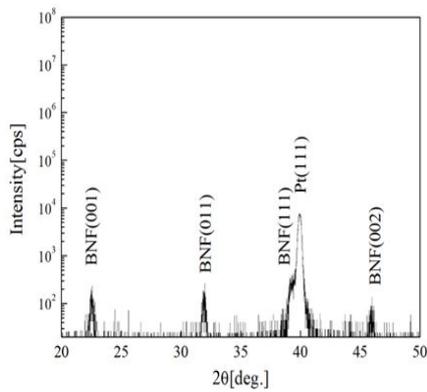


Fig.1-1 XRD パターン

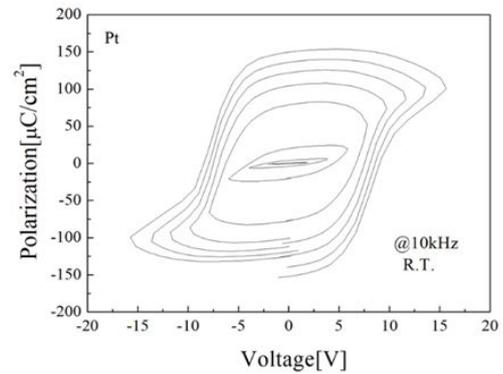


Fig.1-2 P-V特性

Fig.1-1 に作製した Pt/BNF/Pt/Si 構造の XRD パターンを示す。Pt/Si 基板上に作製された BNF 膜は多結晶であるが(111)の優先配向を確認した。また、SEM より BNF 膜の膜厚は約 350 nm であった。

Fig.1-2 に測定周波数 10 kHz、室温において測定を行った BNF の P-V 特性を示す。リーク電流成分により丸みを帯びているが、強誘電性に起因したヒステリシス曲線を確認した。

### (1-2) 光起電力特性

Fig.1-3 に照射状態における J-V 特性を示す。分極状態は、パルス幅 50  $\mu\text{sec}$ 、 $\pm 14$  V の矩形波による PUND 法で分極処理を行った。分極状態の違いにより、各特性が大きく変化していることがわかる。よって、観測した光起電力特性は分極状態に大きく影響があることを確認した。今回は上部下部ともに同様の Pt を用いた構造のため、ショットキー障壁は特にないものと考えられる。しかし、無分極状態においても光起電力特性を確認した。これは、BNF 膜堆積時に上向き分極が形成され、膜内の酸素欠損が移動し、上部下部での障壁高さに差が生じたからであると考えられる。

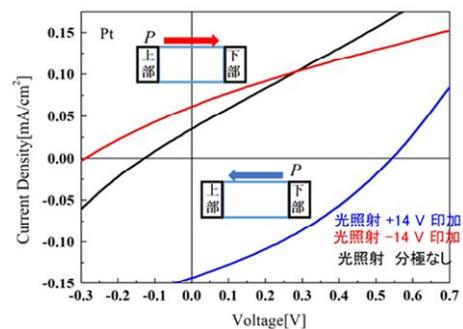


Fig.1-3 光起電力特性

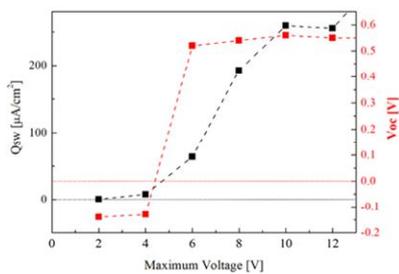


Fig.1-4  $V_{oc}$  と  $Q_{sw}$  の印加パルス電圧依存性

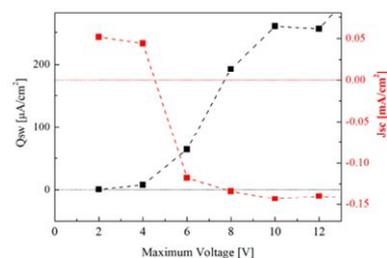


Fig.1-5  $J_{sc}$  と  $Q_{sw}$  の印加パルス電圧依存性

### (1-3) 光起電力特性と強誘電性の関係

PUND 測定を用い、光起電力特性と強誘電性の関係について調査する。良好な光起電力特性を得た上向

き分極についての、強誘電性と光起電力特性の関係について、Fig1-4,1-5 に示す。強誘電成分である  $Q_{sw}$  が6Vで立ち上がるとともに、開放端電圧  $V_{oc}$ 、短絡電流密度  $J_{sc}$  も増加することを確認した。このことから、Pt/Si 基板上に堆積した BNF 膜においても強誘電性分極に起因した分極誘起光起電力効果を確認した。

#### (1-4) 酸化物電極を用いた構造との光起電力特性の比較

今回作製した Pt/BNF/Pt/Si 積層薄膜型セル構造の試料と、当研究室でこれまで使用していた Nb:STO 基板を用いた Au/BNF/SRO/Nb:STO 積層薄膜型セル構造の試料と光起電力特性の比較を行う。Nb:STO 基板を使用した際の測定には、光源として Ar<sup>+</sup> レーザー ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ 、光照射強度  $1\text{-}3 \text{ W/cm}^2$ ) を用いていることに注意しなければならない。光

起電力特性の値を表 1-1 に示す。当研究室では BNF による光起電力特性は、一般的な半導体太陽電池と同様光強度に  $J_{sc}$  は依存し、 $V_{oc}$  は飽和傾向を示していることを確認している。よって、Nb:STO 基板を用いた光起電力特性の値とほぼ同等の値を、Si 基板上で確認することができたといえる。

#### (2) 光起電力特性における酸素欠損の影響

表 1-1 各基板における光起電力特性の値

	Au/BNF/SRO	Pt/BNF/Pt
基板	Nb:STO	Pt/Si
$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	<b>-0.66</b>	<b>-0.14</b>
$V_{oc}$ (V)	<b>0.46</b>	<b>0.55</b>
Fill factor FF	<b>0.36</b>	<b>0.33</b>
変換効率 [%]	<b>0.0054</b>	<b>0.0051</b>

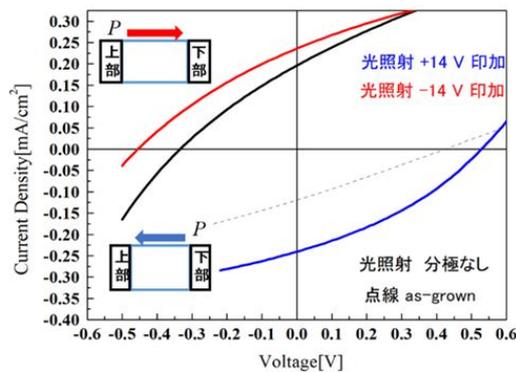


Fig.2-1 Pt/BNF/Pt/Si 構造での光起電力特性

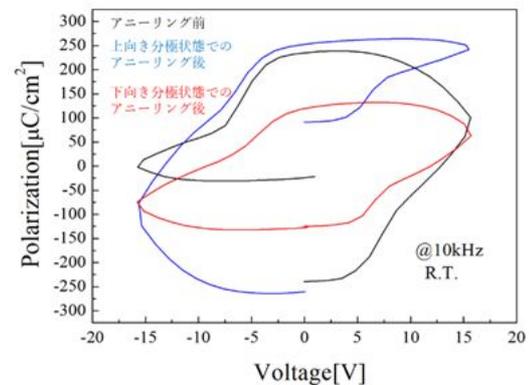


Fig.2-2 P-V特性

Fig.2-1 より、as-grown の状態では上向き分極と同様の光起電力特性を示していることがわかる。この分極は堆積時に形成されたものであり、この分極により正に帯電した酸素欠損が下部側に移動し蓄積することで、無分極状態における光起電力特性が生じたものと考えられる。よって、試料にアニーリングを施し、酸素欠損の移動を期待し光起電力特性への影響を評価する。アニーリング方法として、まず各ドットに分極を書き込む。分極状態はパルス幅 50  $\mu\text{sec}$ 、 $\pm 14 \text{ V}$  の矩形波による PUND 法で分極処理を行った。その後、200、15 min、酸素圧 10 Torr によりアニーリング処理を行い、光起電力特性の評価を行った。

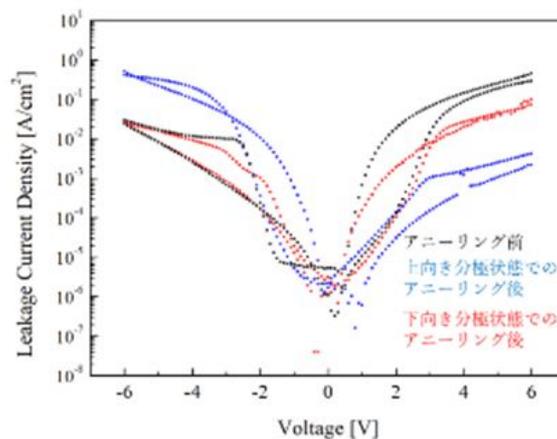


Fig.2-3 J-V特性

## (2-1) 電気特性

Fig.2-2 にアニーリング前、また各分極状態でのアニーリング後の  $P$ - $V$  特性を、Fig.2-3 には  $J$ - $V$  特性を示す。アニーリング前後でヒステリシスの開きが異なっている。この開きは  $J$ - $V$  特性より異なるリーク電流によるものと考えられる。また、リーク電流の値が変化した理由として、アニーリングにより障壁変化が起きていることが考えられる。

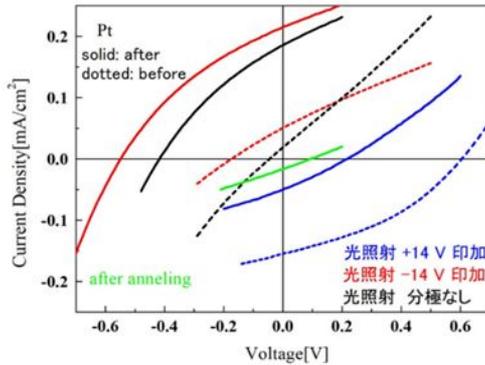


Fig.2-4 上向き分極状態でのアニーリング後の光起電力特性

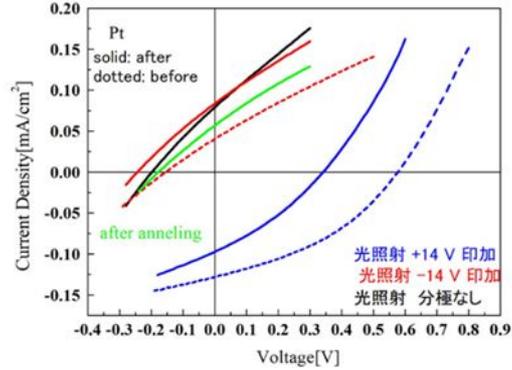


Fig.2-5 下向き分極状態でのアニーリング後の光起電力特性

## (2-2) 光起電力特性

アニーリング前後での照射状態における  $J$ - $V$  特性の結果を Fig.2-4、2-5 に示す。どちらもアニーリングにより全体的に左にシフトしている。これは下部側に酸素欠損がアニーリングにより蓄積したからものと考えられる。バンド図を用いて考察する。

Fig.2-6(a)は上向き分極を加えた際の障壁である。この状態でアニーリングを加えると、正に帯電している酸素欠損は下部側に移動する。よって、(b)のように酸素欠損が下部側に蓄積する。そして、アニーリング後の無分極状態では(c)のような障壁となる。

同様のアニーリングによる光起電力特性のシフトは、無分極状態でのアニーリングにもみられた。よって、アニーリングすることで上向き分極が形成され、酸素欠損は下部側に移動し蓄積することで、バンドに影響を与えたものと考えられる。

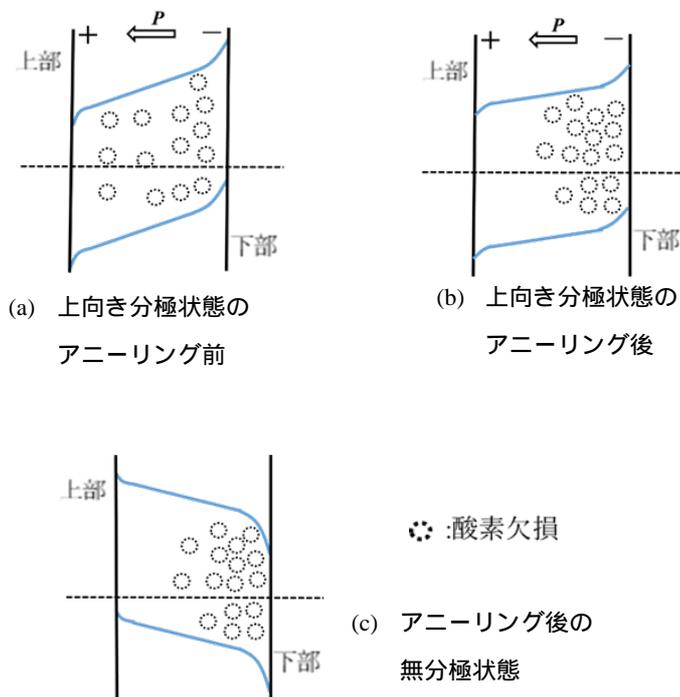


Fig.2-6 BNF 試料のバンド図のアニール変化

(2-3) 光起電力特性の比較

Au/BNF/SRO/Nb:S  
TO 積層薄膜型セル構造の試料と、Pt/BNF/Pt/Si 積層薄膜型セル構造の試料との比較に、今回と同様のアニーリング処理を

表 2-1 各基板における光起電力特性の値と使用光源

	Au/BNF/SRO	Pt/BNF/Pt	Pt/BNF/Pt After annealing
基板	Nb:STO	Pt/Si	Pt/Si
Short circuit current density $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	-0.66	-0.14	0.29
Open circuit voltage $V_{oc}$ (V)	0.46	0.55	-0.63
Fill factor FF	0.36	0.33	0.38
変換効率 (%)	0.0054	0.0051	0.014
光源	Ar <sup>+</sup> レーザー(488 nm)	白色LED	白色LED
照射強度 (W/cm <sup>2</sup> )	1-3	0.5	0.5

行った Pt/BNF/Pt/Si 積層薄膜型セル構造も含めて再度比較を行う。表 2-1 に各光起電力特性の値と使用光源について示す。

Nb:STO 基板を使用した際の測定には、光源として Ar<sup>+</sup>レーザー ( $\lambda = 488$  nm、光照射強度 1-3 W/cm<sup>2</sup>)を用いていることから、 $J_{sc}$ の値は大きくなる。変換効率においては光強度の違いは補正されているが、フォトンエネルギー2.54 eV のみのレーザー光は白色光より変換効率では有利となる。これらの考察を踏まえると今回のアニーリングを施した Si 基板を用いた光起電力セル構造において優れた特性を得ることができたと言えるだろう。

(3) まとめ

当研究室ではこれまで基板として高価な単結晶 Nb:STO を、下部電極として SrRuO<sub>3</sub> を用いて、単結晶 BNF 膜を作製してきた。今回は実用上重要となる安価な Si 基板上での実現をするため、Pt/Si 基板を用い、多結晶 BNF 膜の作製を試み、強誘電性と光起電力特性の関係について評価を行った。Au/BNF/SRO/Nb:STO 積層薄膜型セル構造の試料と、Pt/BNF/Pt/Si 積層薄膜型セル構造の試料との光起電力特性の比較を行ったところ、同等の特性を得ることができた。

Pt/BNF/Pt/Si 構造での光起電力特性において、酸素欠損の影響を評価するため、各分極操作を行いアニーリング処理を施した。光起電力特性はアニーリング前後で大きく変化した。これはアニーリングを行うことで、BNF 膜内の分極により酸素欠損が移動し、バンドに影響を与えたものと考えられる。また、上向き分極状態でのアニーリングにより光起電力特性は改善し、Au/BNF/SRO/Nb:STO 積層薄膜型セル構造の試料よりも優れた光起電力特性を得ることができた。

また実験結果の詳細は省くが、このような試料で上部 Au 電極を用いて光起電力特性の BNF 膜厚依存性を調べたところ、光起電力特性が強誘電体薄膜の電気分極誘起反電界モデルで説明可能なことが確認された。

5 . 主な発表論文等

[学会発表](計 3 件)

- (1) 江波 卓弥、金子 真之介、高馬 勇、森本 章治、「Nd 添加 BFO 強誘電体膜の抵抗スイッチングにおける上部電極の影響」、応用物理学会春季学術講演会 2019 年 3 月 9 日 - 12 日、11p-W351-7、東京工業大学大岡山キャンパス
- (2) 金子 真之介、江波 卓弥、高馬 勇、森本 章治、「Pt/Si 基板を用いた Nd 添加 BFO 強誘電体薄膜の抵抗スイッチング」、応用物理学会春季学術講演会 2018 年 3 月 17 日 - 20 日、19a-C104-8、早稲田大学西早稲田キャンパス
- (3) 高馬 勇、山辺 立季、金子 真之介、森本 章治、「Pt/Si 基板を用いた Nd 添加 BFO 強誘電体薄膜の光起電力効果」、応用物理学会春季学術講演会 2018 年 3 月 17 日 - 20 日、19a-C104-11、早稲田大学西早稲田キャンパス

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。