

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：13501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760545

研究課題名(和文) 強誘電性半導体ヘテロ界面を用いた太陽電池の開発

研究課題名(英文) Development of the solar cells using the ferroelectric semiconductor heterointerface

研究代表者

柳 博(YANAGI, Hiroshi)

山梨大学・医学工学総合研究部・准教授

研究者番号：30361794

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：SrTiO₃単結晶基板上にBiFeO₃を水熱法によりエピタキシャル成長させることができた。BiFeO₃エピタキシャル薄膜のバンドダイアグラムの作成と分極を試みたが、前者を測定するには抵抗が高すぎ、後者を行うにはリーク電流が大きく両者とも上手くいかなかった。そこで確実に分極ができるBaTiO₃を試料に用い、中和銃でチャージアップを補正しつつXPS測定を行ったところ、分極によるバンドの傾斜を明瞭に観察することができた。この結果により、強誘電体を太陽電池に用いることによりバンドギャップより大きい開放端電圧を得られる可能性を示すことができた。

研究成果の概要(英文)：BiFeO₃ epitaxial films were prepared by hydrothermal synthesis method on the SrTiO₃ single crystalline substrates. The resistance of the BiFeO₃ epitaxial films was too large to measure ultraviolet photoelectron spectroscopy for determining the band diagram (the energy positions of the conduction band minimum and the valence band maximum) and too small to polarize them. Then, polarized BaTiO₃ was employed as the test sample for the confirmation of the band slope induced by the polarization: clear band slope was observed by XPS measurements with a low-energy electron flood gun. As a result, open-circuit voltage which is larger than the band gap energy can be expected in polarized ferroelectric solar cells.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：太陽電池 強誘電体

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化の問題に加え、日本における温室効果ガス削減には欠かせないと考えられていた原子力発電に対する社会的不信の問題も加わり、二酸化炭素に代表される温室効果ガスを排出しないクリーンで安定したエネルギー供給が強く求められている。

クリーンエネルギーの代表例の一つとして挙げられ、既に実用化もされている太陽光発電についても、更なる高効率化、低コスト化が求められている。これらを実現するためには既存技術の更なる洗練化を突き進めるのみではなく、全く異なる新しい視点から新たな突破口が開かれることも強く期待されている。

そのよう背景のもと本研究では、強誘電体を用いた pn 接合によらない太陽光発電に注目した。強誘電体による太陽電池の研究は 1980 年代から報告されているが (K. Uchino *et al.*, JAP, 1982)、長らくその変換効率は 0.1% に満たないものであった。近年、可視光を吸収できる BiFeO₃ の発見 (T. Choi *et al.*, Science, 2009) などにより研究が加速され、変換効率が 1% を超える報告 (T. Choi *et al.*, Adv. Mater., 2011, S. Y. Yang *et al.*, APL, 2009) や開放端電圧 (V_{OC}) が 10 V を超える報告 (S. Y. Yang *et al.*, Nature Nanotech., 2010) などが単結晶やエピタキシャル薄膜試料において報告されつつある。

また発電層ではなく電極に強誘電層を用いることで半導体層内に電位勾配を生じさせ高効率化を果たした太陽電池の研究 (Nature Mater., 2010) なども行われつつあり、強誘電層を発電層や電位勾配の誘起に用いることの有効性は既往研究である程度示されつつある。今後、実際に太陽電池への応用を進めるためには低コストで高品位薄膜の作製が鍵となるとともに、強誘電体の特徴が実際のバンド構造へ与える影響を明らかにする必要がある。

2. 研究の目的

本研究課題においては「化学的に安定で低価格、無害な材料を用いた高効率太陽電池」の実現を最終的な目標に掲げこれを“強誘電性半導体”を用いて実現することを目指し、その実現可能性を探ることを目的とした。具体的には、

- (1) “強誘電性半導体”のバンドダイアグラムを実測し、価電子帯上端や伝導帯下端エネルギー位置を明らかにすることで材料選択・素子設計に必要なデータを蓄積する。

- (2) BiFeO₃ / SrTiO₃ 界面における電子構造を明らかにすることで期待されるような電子構造が実現するか検証する。
- (3) これらがうまく行けば動作検証素子として BiFeO₃ / SrTiO₃ 太陽電池を試作し、バンドアライメントから期待される開放端電圧 (V_{OC}) より高い V_{OC} を得ることを目指す。

を当初の目的として設定し、さらに試料作製プロセスにも製造コストの高コスト化に繋がる真空プロセスを必要としない水熱合成法による BiFeO₃ エピタキシャル薄膜の作製に取り組み、その電子状態を光電子分光法により観察し上記目的の達成を目指した。

3. 研究の方法

水熱合成法により Bi(NO₃)₃ · 9H₂O と Fe(NO₃)₃ · 5H₂O を化学量論比 1:1 で混合し、KOH とともにオートクレーブ内で 200 °C 9h 反応させることで試料を作製した。その際、原料と KOH の混合比を最適化することで単相試料の合成を試みた。薄膜試料はオートクレーブ内に SrTiO₃ (001) 面基板を入れることで製膜した。得られた試料について、XRD、極点図測定、SEM 観察、光電子分光測定により評価した。

4. 研究成果

- (1) 水熱合成法による BiFeO₃ 粉末合成条件の最適化を行ったところ、図.1 に示すように KOH/原料比が 20 において単相の BiFeO₃ 粉末を得ることができた。

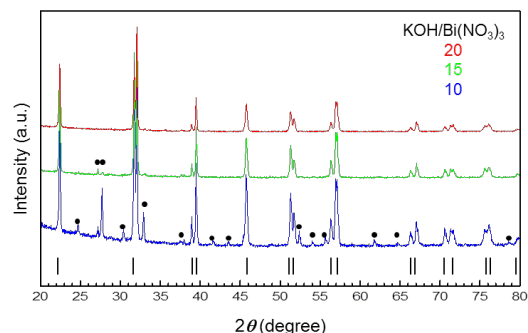


図.1 得られた粉末試料の XRD パターン。図中 | は目的相のピーク位置を、● は異相のピーク位置を示す。

- (2) 単相粉末試料の作製条件が確立したためオートクレーブ中に SrTiO₃ 単結晶基板を入れ(1)により確立した条件で BiFeO₃ 薄膜を製膜した。得られた薄膜の SEM 像を図.2 に示す。互いに直角に交わる辺で囲まれた四角形の形状をした結

晶粒で構成されていることがわかる。またこの薄膜の断面を観察したところ、結晶粒が横方向に成長していることがわかった。

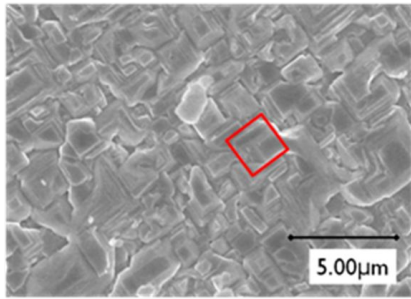


図.2 BiFeO₃ 薄膜の SEM 像

- (3) この得られた薄膜について XRD 測定を行ったところ、基板上に BiFeO₃ 薄膜が強く配向しているような結果が得られた。(図.3)さらに詳しく解析するために極点図測定を行った結果を図.4 に示す。観測されたスポットについて BiFeO₃ の (012)面が SrTiO₃ 単結晶基板の(001)面に対してエピタキシャル成長していると仮定し解析を行ったところ、図.4 に示すように観測されたピークの全てを説明することができた。従って得られた薄膜試料は面直方向では BiFeO₃ (012) // SrTiO₃ (001)、面内方向では BiFeO₃ (100) // SrTiO₃ (110)の関係をもったエピタキシャル薄膜が成長していることがわかった。このエピタキシャル関係を図.5 に示す。

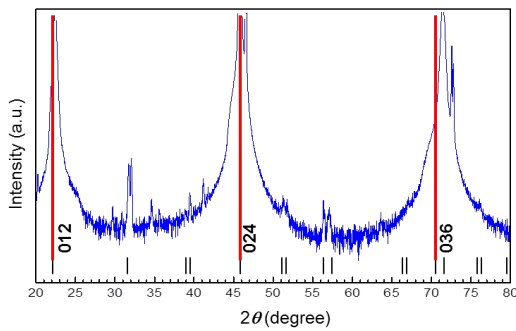


図.3 BiFeO₃ 薄膜の XRD パターン

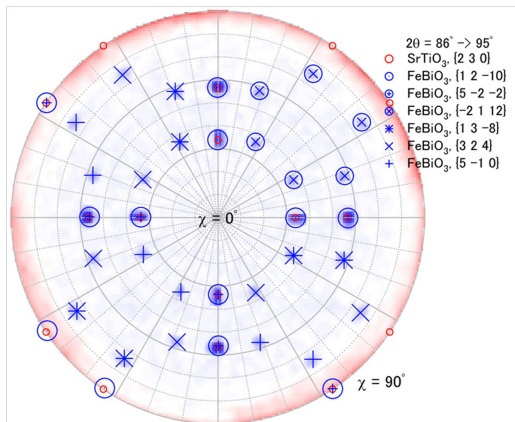


図 4. BiFeO₃/SrTiO₃ 極点図の解析結果

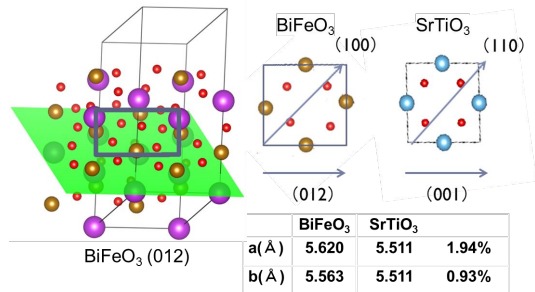


図.5 BiFeO₃/SrTiO₃ のエピタキシャル関係

- (4) 次に得られた BiFeO₃ 薄膜の分極を試みたが、リーク電流が大きく分極させることができなかった。そこで得られた薄膜の XPS 測定を行った。Fe 2p、Bi 4f スペクトルを図.6、図.7 に示す。ワイドスキャンの結果、わずかな C 1s ピークが認められたが、それ以外には不純物等に由来するピークは認められなかった。Fe 2p スペクトルはこれまでの報告と同様 Fe²⁺ と Fe³⁺ が共に認められた。Fe²⁺ の存在は結晶中に多量の酸素欠損が存在していること示唆している。一方 Bi 4f_{7/2}、4f_{5/2} スペクトルそれぞれが明瞭に分裂しており、これらは図中に示したように金属 Bi と Bi³⁺ に帰属できる。XRD 測定では金属 Bi を検出できなかったため、金属 Bi は表面や粒界などに析出していることが考えられる。以上の結果より酸素欠損や金属 Bi の存在のためリーク電流が増加したと考えられる。

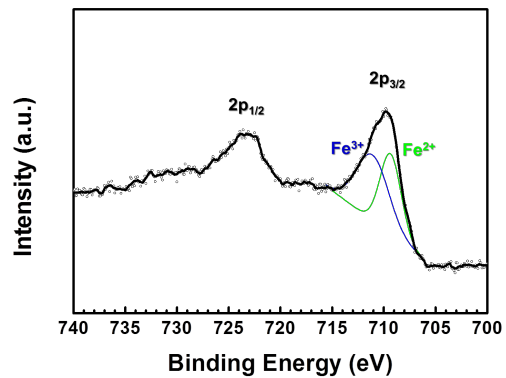


図.6 BiFeO₃ エピタキシャル薄膜の Fe 2p 領域の XPS スペクトル

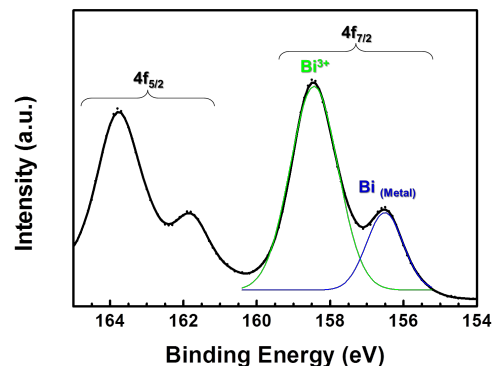


図.7 BiFeO₃ エピタキシャル薄膜の Bi 4f 領域の XPS スペクトル

- (5) そこで BiFeO₃ 作製条件の更なる最適化を行ったところ、XPS スペクトル上でも Bi 金属の認められない試料の作製条件を見出すことができたが、Fe²⁺を完全に除去する条件は見いだせず、エピタキシャル薄膜を分極処理することができなかった。
- (6) そこで分極によるバンドの傾斜を確認するために、BaTiO₃ を用いて評価することとした。厚さ 530μm の試料を分極して表裏両面で XPS 測定を行ったところ図.8 に示すように 0.5 eV のピークシフトを全ての関連ピークにおいて観察することができ、強誘電体を分極させることでバンドに傾斜が生じていることを実験的に示すことができた。

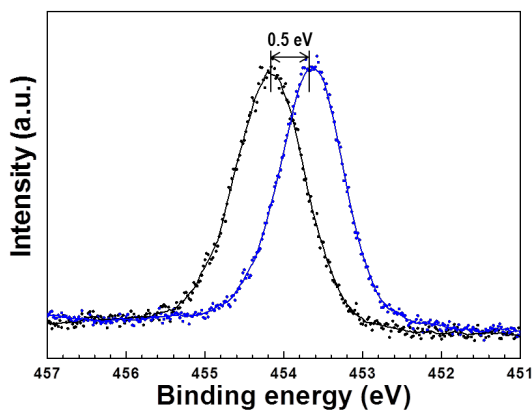


図.8 分極処理した BaTiO₃ の Ti 2p_{3/2} XPS スペクトル

BaTiO₃ のバンドギャップは >3 eV であり地上で用いる太陽電池には適さないが、BiFeO₃ のように地上に降り注ぐ太陽光に対応する強誘電体を用いて太陽電池を作製することで、高い開放端電圧を示す太陽電池が得られる可能性を示すことができた。

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)

[学会発表](計 2件)

堀内 隆弘, 和田 智志, 柳 博 「水熱合成法によるエピタキシャル BiFeO₃ 薄膜の作製とその電子状態」第 29 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 2013 年 9 月 11 日~12 日, 埼玉大学

井口 雄喜, 柳 博 「CuCdVO₄ の結晶構造解析と電子状態観察」第 29 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 2013 年 9 月 11 日~12 日, 埼玉大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.yamanashi.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

柳 博 (YANAGI, Hiroshi)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・准

教授

研究者番号：30361794