

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03563

研究課題名(和文)酸化鉄ヘテロ接合による革新的光電気化学セルの創成

研究課題名(英文)Creation of photoelectrochemical cell based on heterostructures of iron oxides

研究代表者

関 宗俊 (Seki, Munetoshi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・准教授

研究者番号：40432439

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,190,000円

研究成果の概要(和文)：高効率太陽光水分解の実現に向けて、酸化鉄半導体光電極を作製した。まず、ワイドギャップ半導体・Si添加FeOを用いて光カソード電極を作製した。この電極上に絶縁性Ga₂O₃の極薄膜を蒸着することにより鉄の部分酸化を抑制することに成功し、その結果、紫外域において光電流が発生することを確認した。次に、二段階PLD法を用いてSi:Fe₂O₃光電極を形成し、可視～近赤外域において光電流が発生することを確認した。またこの電極に金微粒子を導入することにより、局在表面プラズモンの効果で光電変換効率が上昇することを見出した。さらに、近赤外応答型V:Fe₂O₃光電極の作製にも成功し、約11%の光電変換効率を得た。

研究成果の概要(英文)：Photoelectrodes of iron oxides were fabricated towards the high-efficiency solar water splitting. First we fabricated the photocathodes based on the wide gap semiconductor Si:FeO. We successfully suppress the partial oxidation of Fe ions at the surface of the electrode by depositing an insulating Ga₂O₃ layer on the Si:FeO. As a result, photocurrent was observed in the ultraviolet region in the Ga₂O₃/Si:FeO photocathode. Next, we fabricated Si:Fe₂O₃ photoelectrodes using a two-step pulsed laser deposition. The photocurrent was observed in the visible and near infrared regions which was further enhanced by the effect of localized surface plasmon. Moreover, we successfully fabricated V-substituted Fe₂O₃-based photoelectrodes which showed near infrared photocurrent and IPCE of approximately 11%.

研究分野：電子物性

キーワード：酸化鉄薄膜 太陽光水分解

1. 研究開始当初の背景

本研究は、研究代表者がこれまでに得てきた成果・知見を結集し、革新的な光電変換・水素発生システム(光電気化学セル)の創成を目指すものである。光電気化学(PEC)セルは素子構造が簡単で比較的高い光電変換効率を示すことから、世界中の研究者の注目を集め、次世代太陽電池の筆頭候補として活発に研究がなされている。また PEC セルでは、水の光分解によって電極から水素が発生するという特筆すべき特性を有している。そのため PEC セルは、太陽光発電だけでなく、温暖化ガスを排出しないクリーンなエネルギー循環システムの実現にも貢献できると期待されている。現在 PEC セルの研究において喫緊の課題となっているのは可視光応答型の光電極の開発である。TiO₂や GaN 等、紫外光に対して高効率で反応する光電極はよく知られているが、可視光に対して大きな光電気化学特性を示す物質は未だ見出されていない。これまで多くの物質が可視光応答型の候補材料として研究されてきたが、その中でも特に有望とみなされている物質のひとつが α -Fe₂O₃ (赤さび) である。 α -Fe₂O₃ は極めて化学的安定性が高く、そのバンドギャップ(約 2.1eV)は太陽光スペクトルの中心波長(550nm)のエネルギー(約 2.3eV)に近いことから、高い可視光応答性が期待できる。しかしながら、 α -Fe₂O₃ には(1)約 600nm 以上の波長域で光吸収がゼロになる、(2)光キャリア(電子-正孔対)の拡散長が短く光電変換効率が低い、(3)伝導帯下端が水素発生準位よりも低く、水分解には電圧引加が必要、という問題があった。このうち、(1)と(2)に関して代表者は、Rh 置換(バンド構造制御)と結晶成長方向制御(光伝導特性の最適化)によって、Fe₂O₃ における近赤外域での光応答(光電変換+水素発生)の実現と可視域における光電変換効率の増大等の成果を生み出してきた。しかしながら(3)は Fe³⁺を含む酸化鉄の本質的な特性である為、未だ克服する術は見出されていない。

2. 研究の目的

本研究では、まず FeO(ウスタイト)を導入する。FeO は地球のマントルや外殻の構成主成分として地質学上極めて重要な物質であるだけでなく、近年はスピントロニクスや触媒工学など様々な分野で研究対象となっており注目を集めている。しかしながら、これまで純粋な FeO 相は常温常圧下ではナノ構造の状態(ナノ粒子等)でしか存在しえないと考えられてきた。これに対し代表者は透明 p 型 Si:FeO(Si 添加 FeO)のエピタキシャル薄膜の作製に成功した(APL **105**, 112105 (2014))。その後、Si:FeO の特異な光学特性の起源を追求する過程において、その電子構造が水の光分解に理想的であることを発見し、PEC セル応用の着想に至った。即ち、Si:FeO の電子構造は、電荷移動型絶縁体であ

る α -Fe₂O₃ とは異なり Mott 絶縁体に近く、伝導帯は Fe-4s 軌道から構成され(α -Fe₂O₃ は Fe-3d 軌道)、伝導帯下端の位置は水素発生準位よりも高くなるため、外部電圧無しに水分解を引き起こすことが可能と考えられる。また、FeO は p 型半導体であり、n 型の α -Fe₂O₃ と接合すれば、自然空乏層によって電子-正孔を空間分離することができるため、更なる効率増大に繋がると期待される。さらに、Si:FeO は透明であるため、 α -Fe₂O₃ の光電特性が低下する紫外域の光も利用可能である。そこで本研究では、Si:FeO(紫外応答型)、Fe₂O₃(可視)、Si:Fe₃O₄(又は V:Fe₂O₃ 近赤外)を利用し、太陽光スペクトルを無駄なく利用できるセルの開発を目指す。

3. 研究の方法

薄膜試料はすべてパルスレーザー堆積法(PLD 法)を用いて作製した。PLD 法で用いたターゲットは次の固相反応法により作製した。まず、4N 以上の純度の酸化物原料粉末を秤量して混合し、加圧してペレット状に成型した。その後、大気中において 24 時間、1000°C で焼結することによりターゲットを得た。PLD の成膜実験では、ArF エキシマレーザー(波長: 193nm, 繰返し周波数: 8Hz, 強度: 60mJ)を光源に用い、背圧 ~ 5.0 × 10⁻⁶Pa の真空チャンバー内にターゲットを設置して、適宜酸素ガスの流量を調整した。PLD 法により作製された全ての試料について、X 線回折(XRD)により結晶構造を評価した。電気化学測定の実験では、通常の三端子法を採用し、Pt 対向電極と Ag/AgCl 参照電極を用いた。また、PLD 法に得られた電極構造をもつ薄膜において、電極部と導線を In-Ga 合金または In はんだを用いて接続し、その上からエポキシ樹脂を塗布して固化させ、作用電極を形成した。電解液には NaOH 水溶液(0.1~1.0M)または Na₂SO₄ 水溶液を用い、電気化学測定にはインピーダンスアナライザ(Solartron SI 1287)を用いた。また、光電気化学測定の光源にはキセノンランプ(朝日分光、LAX-103)を用い、バンドパスフィルターによって分光し、光電気化学応答の波長依存性を詳細に調べた。

4. 研究成果

Si:FeO を用いた紫外光応答型セルの作製

高効率水分解用・酸化鉄光電極の実現に向けて、p 型透明半導体 Si:FeO 薄膜の作製条件を詳細に調べた。Al₂O₃ 単結晶基板上にエピタキシャル成長させた透明下部電極層(Ta ドープ SnO₂)の上に、製膜 700、酸素分圧 0.0003Pa 以下の条件の下で、高品質な Si:FeO 薄膜が[111]方向に配向成長することを見出した。また、X 線光電子分光測定や光吸収特性評価の結果、Si:FeO の伝導帯下端の位置は Fe₂O₃ よりも 0.2eV 以上高くなっており、消費電圧の観点から、光電極として望ましい電子構造となっていることを確認した。この結

果は、第一原理に基づく電子状態計算の結果と一致した。この試料を用いて光電気化学測定を実施したところ、光アノードとしての特性が見られ、Si:FeO は予想に反して n 型半導体として機能していることが分かった。X 線光電子分光測定の結果、これは Si:FeO 最表面において Fe^{2+} の一部が Fe^{3+} に酸化されているためであることが分かった。そこで、この表面酸化を抑制するための極薄キャップ絶縁層の検討を行った。 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 MgO 、 Y_2O_3 、 SiO_2 等の酸化物をキャップ層に用いて光電極特性を詳細に調べた結果、 Ga_2O_3 のみが Si:FeO の表面酸化の防止層として最適であることを見出した。これまでに、 $Ga_2O_3/Si:FeO/Ta:SnO_2$ の三層構造を用いて紫外光に応答する光カソードを実現している。

近赤外応答型 Si:Fe₂O₃ 薄膜の作製

太陽光水分解における可視および近赤外光応答型の半導体光電極材料として、Si を添加した酸化第二鉄 ($-Fe_2O_3$ 、ヘマタイト) に注目し、薄膜作製および光電特性評価を実施した。パルスレーザー堆積法 (PLD 法) による薄膜作製実験では、まず、Si を混合した $-Fe_2O_3$ のターゲット (大気中、1200 °C で焼成) を用い、 $-Al_2O_3(110)$ 単結晶基板上に薄膜を成長させた。その結果、Si を含む Fe_3O_4 (マグネタイト) の結晶薄膜が得られた。この薄膜は室温で金属的な電気伝導を示し、半導体光電極として用いることができない。そこで、あらたに二段階での PLD 法による薄膜成長を試みた。この手法では、第一段階として $-Al_2O_3$ 基板上に Si を含まない純粋な $-Fe_2O_3$ の単結晶薄膜を成長させた。その後、Si を含む $-Fe_2O_3$ をターゲットとして用いて、 $-Fe_2O_3$ 薄膜上に膜を堆積させた。基板温度を 600 °C 以上にすると、Fe-Si の相互拡散により、膜全体に Si が均一に分布した Si: $-Fe_2O_3$ 結晶薄膜が得られた。光吸収率測定により、Si:Fe₂O₃ 薄膜のバンドギャップは 1.8 eV と見積もられ、Si 添加によりバンドギャップが狭窄化することが分かった。次に、この Si:Fe₂O₃ 薄膜に金微粒子を埋め込んだ構造を作製した。この実験では金の極薄膜を Si: $-Fe_2O_3$ 薄膜上にスパッタリングにより蒸着し、その後大気中で熱処理することにより、微粒子を形成した。この手法によって得られた試料は、700-850nm の波長域において金微粒子の局在表面プラズモンの効果によって光吸収が増大した。

近赤外応答型 V:Fe₂O₃ 薄膜の作製

$-Fe_2O_3$ はコランダム型結晶構造を有する n 型酸化物半導体であり、約 2.2eV のバンドギャップエネルギーを持つため、可視光応答型触媒として有望と期待されている。研究代表者はこれまでに、Fe の一部を Rh で置換した系において、 $-Fe_2O_3$ では光応答が無い近赤外域において光電流が発生することを報告してきたが、平成 29 年度は、希少元素で

ある Rh よりも豊富に存在し、Fe と同じ 3d 電子系の V を置換元素として選び、その特性について調べ、酸化鉄ヘテロ接合型光電気化学セルへの応用を目指した。試料は PLD 法により作製した。XPS の結果から、 Fe^{3+} はアニールによって価数が変化しないが、V イオンはアニールによって V^{3+} から V^{5+} へ酸化されることが分かった。また光吸収測定の結果から、as-grown の薄膜では V 置換によってバンドギャップが変化しないのに対して、アニールした V 置換薄膜では、ギャップが狭窄化することが分かった ($E_g \sim 1.4eV$)。第一原理電子状態計算 (GGA+U) の結果より、as-grown の状態では、バンドギャップ中間付近に V^{3+} の t_{2g} スピンに由来する極度に狭い局在バンドが現れるが、バンド端の電子状態はノンドープの場合とほとんど変わらず、価電子帯上端および伝導帯下端はそれぞれ酸素 2p 状態と鉄 3d 状態からなる電荷移動型絶縁体となっていることが確認された。これに対してアニール後は、ギャップ内状態が消失し、伝導帯下端で V^{5+} と Fe^{3+} の 3d 軌道が混成して、ギャップが減少することが分かり、上記の実験結果と一致する計算結果が得られた。さらに光電気化学測定により、1.4eV のギャップを持つ試料では、近赤外域で光電流が発生することを見出した。また、前年度までに得られた Si 置換 Fe_2O_3 とのヘテロ接合型光電気化学セルにおいて、約 11% の光電変換効率 (IPCE, 波長 600nm) が得られた。

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)

[雑誌論文](計 4 件)

- (1) S. Kawabe, M. Seki, and H. Tabata, "Evaluation of hydration in a water-soluble polymer by terahertz spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.* 108, 81103 (1)-(3) (2016).
- (2) H. Yamahara, M. Seki, M. Adachi, M. Takahashi, H. Nasu, K. Horiba, H. Kumigashira, and H. Tabata, "Spin-glass behaviors in carrier polarity controlled $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ semiconductor thin films," *J. Appl. Phys.* 118, 63905 (2016).
- (3) L. D. Anh, N. Okamoto, M. Seki, H. Tabata, M. Tanaka, and S. Ohya, "Hidden peculiar magnetic anisotropy at the interface in a ferromagnetic perovskite-oxide heterostructure," *Sci. Rep.* 7, 8715 (1)-(7) (2017).
- (4) T. Matou, K. Takeshima, L. D. Anh, M. Seki, H. Tabata, M. Tanaka, and S. Ohya, "Reduction of the magnetic dead layer and observation of tunneling magnetoresistance in $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ -based heterostructures with a $LaMnO_3$ layer," *Appl. Phys. Lett.* 110, 212406 (1)-(4)

(2017).

〔学会発表〕(計 12 件)

- (1) M. Seki and H. Tabata, "Photoelectrochemical Water Splitting without External Applied Voltage Using Iron Oxide Electrodes," The 5th Annual Congress of Nano Science and Technology-2015 (招待講演), 2015 年 09 月 25 日, Xian, China.
- (2) M. Seki and H. Tabata, "High spin polarization at room temperature in iron oxide-based ferromagnetic semiconductors," Energy Materials Nanotechnology 2015 (招待講演), 2015 年 05 月 05 日, Phuket, Thailand.
- (3) M. Seki, "Ferrite engineering for solar energy harvesting system," CEMS Topical Meeting on Oxide Interfaces (招待講演), 2015 年 11 月 06 日, 理化学研究所大河内記念ホール、埼玉県和光市.
- (4) M. Seki and H. Tabata, " Fe_2O_3 -based tunable ferromagnetic semiconductors with high spin polarization at room temperature," Annual World Congress of Smart Materials-2016 (招待講演), 2016 年 03 月 06 日, Singapore, Singapore.
- (5) M. Seki and H. Tabata, "Nanostructured iron oxide photoelectrodes for solar energy harvesting," The 5th Annual World Congress of Nano Science and Technology-2016 (招待講演), 2016 年 10 月 27 日, Singapore, Singapore.
- (6) M. Seki and H. Tabata, "Enhanced photoelectrochemical properties of V-substituted Fe_2O_3 thin films fabricated by pulsed laser deposition," Energy, Materials, Nanotechnology Workshop on Solar Cells and Photocatalysts (招待講演), 2016 年 06 月 21 日, Prague, Czech Republic.
- (7) 関 宗俊、張 博棟、Ameya Sathe、周行、山原 弘靖、田畑 仁, "近赤外応答型・水分解光触媒の実現に向けた酸化鉄薄膜のバンドギャップ制御," 強制的秩序とその操作に関する第 6 回研究会, 2018 年 1 月 4 日, 東京.
- (8) 周 行、関 宗俊、田畑 仁, "パルスレーザー堆積法による Al 置換 Fe_2O_3 光電極の作製と光電気化学特性," 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年 3 月 20 日, 東京.
- (9) 山原 弘靖、三橋 啓多、関 宗俊、田畑 仁, "Co, Si 置換 $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ クラスターストラス薄膜における熱履歴記憶," 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年 3 月 17 日, 神奈川県横浜市.
- (10) 山原 弘靖、関 宗俊、足立 真輝、高橋 雅尚、那須 英和、堀場 弘、司、組頭 広志、田畑 仁, " $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 半導体薄膜におけるキ

ャリア極性制御とスピングラス挙動," 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年 3 月 17 日, 神奈川県横浜市.

- (11) Ameya Sathe、石田 文、関 宗俊、田畑 仁, "V 置換 Fe_2O_3 エピタキシャル薄膜の作製と可視・近赤外域における光電気化学特性," 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 9 月 15 日, 新潟県新潟市.
- (12) 山原 弘靖、三橋 啓多、村田 哲也、関 宗俊、田畑 仁, "希土類ガーネット薄膜ヘテロ構造における磁気特性制御," 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 9 月 14 日, 新潟県新潟市.

〔図書〕(計 3 件)

- (1) M. Seki and H. Tabata, "*Correlated Functional Oxides: Nanocomposites and Heterostructures*," (T. Endo, H. Nishikawa, N. Iwata, Y. Takamura, G. H. Lee, and P. Mele 編, Springer International Publishing AG, Cham, 2016). (第 1 章: Functional Iron Oxides and Their Heterostructures 分担執筆).
- (2) M. Seki, "Iron Ores and Iron Oxide Materials (Chapter 1: Iron Oxide Epitaxial Thin Films for Solar Energy Harvesting 分担執筆)," Intech Open, 2018.
- (3) 関 宗俊、足立 真輝、山原 弘靖、田畑 仁, "磁性材料の最新開発事例と各種応用技術 (第 8 章 1 節 室温光・磁気・電子機能素子応用に向けた酸化鉄単結晶薄膜の磁気制御 分担執筆)," 技術情報協会, 2018.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.bioxide.t.u-tokyo.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

関 宗俊 (SEKI, Munetoshi)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号: 404322439