

令和 2 年 6 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K18870

研究課題名(和文)スピン半導体太陽エネルギー変換素子の創製

研究課題名(英文)Creation of spin semiconductor solar energy conversion device

研究代表者

田畑 仁 (Tabata, Hitoshi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・教授

研究者番号：00263319

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：地球上(地表付近)での資源的豊富指標であるクラーク数が1番の酸素と4番の鉄の化合物(鉄酸化物系)を活用して、人・環境に調和した新規太陽光エネルギー変換システムに挑戦した。汎用型太陽電池であるp-n接合系に留まらず、光合成原理に倣った人工光合成系への拡張を実現するため、鉄酸化物の中でバンドギャップが太陽光の最大エネルギー波長に合致した $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の光電極高機能化を目指した。極性結晶の有する自発分極バンドギャップの狭帯化による近赤外光領域の利用拡張、さらに従来の太陽電池では着目されなかったスピン秩序制御による励起キャリアの長寿命化を実現し、新しい高機能太陽光エネルギー変換素子を創製した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は赤さびの主成分で安価・安定な物質であるが600nm以上の波長域では光電変換できない問題点があった。本研究成果はdバンド電子論的見地から $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に4d、5d遷移金属を置換して電子軌道混成によるバンドギャップ狭帯化で、可視光波長域の光電変換の高効率化と近赤外光領域の利用を可能とした。更に従来積極的な利用がされてこなかった“スピン配列”に着目し、スピン三重項状態を利用した励起キャリア長寿命化による高効率化を目指した。従来からの酸化鉄光電極の研究では、殆どが表面構造を制御して光吸収の増大を試みていた。今回の成果は太陽光エネルギー利用の新たな可能性を示すものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In order to achieve an unassisted water splitting for a single photoanode PEC device, Fe<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> was studied. It is said that Fermi level pinning will happen when mid-bandgap energy states resulting from both oxygen vacancies and crystalline disorder that can trap holes at the surface exist. This may be one explanation for our result. But a more likely explanation is a limitation for Fermi level shift in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based material. The polaron state level for Fe<sup>3+</sup> reduction to Fe<sup>2+</sup> will trap photogenerated electrons in 2 ps, which is much faster than free electron transport or transfer. So the upper limit of fermi level or quasi-Fermi level generated by illumination is this polaron state level. To overcome this limitation, we need add a non-polaron electronic transport mechanism into our Al-substituted hematite, so that the quasi-Fermi level can shift over polaron state and hydrogen redox potential. Finally, the unassisted PEC water splitting is achieved.

研究分野：機能材料科学、酸化物エレクトロニクス、バイオエレクトロニクス・フォトニクス

キーワード：エネルギー変換 太陽光 スピン秩序 極性制御 光水分解

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

太陽光は温暖化ガスを排出しないクリーンで無尽蔵な究極の再生可能エネルギーである。僅か1時間に照射される太陽光のエネルギー量は全世界の年間消費エネルギーに相当するため、この太陽光エネルギーの有効活用は、エネルギー問題解決の至上命題のひとつとなっている。このような背景から、p-n接合による従来型太陽電池とは別の視点から、光合成にヒントを得た半導体光電極を用いた湿式太陽光エネルギー変換素子(光触媒、太陽電池/Gratzel-Cell: Nature 1991、理論的変換効率33%)の研究開発が世界中で精力的に進められている。しかし太陽光の約半分を占める近赤外より長波長領域の光を十分に利用できていない問題点の解決が切望されていた。

## 2. 研究の目的

地球上(地表付近)での資源的豊富指標であるクラーク数が1番の酸素と4番の鉄の化合物(鉄酸化物系)を活用して、人・環境に調和した新規太陽光エネルギー変換システムに挑戦する。汎用型太陽電池であるp-n接合系に留まらず、光合成原理に倣った人工光合成系への拡張を実現するため、鉄酸化物の中でバンドギャップが太陽光の最大エネルギー波長に合致した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の光電極高機能化を目指すことを目的とした。極性結晶の有する自発分極バンドギャップの狭帯化による近赤外光領域の利用拡張、さらに従来太陽電池では着目されなかったスピン秩序制御による励起キャリアの長寿命化を実現し、新しい高機能太陽光エネルギー変換素子を目指した。

## 3. 研究の方法

次の3項目に関する研究を実施した。

### (1) バンドエンジニアリングによる光電変換効率(光吸収帯域)の改善

カチオンサイト(Feサイト)置換による伝導帯レベル制御とアニオンサイト(酸素サイト)置換による価電子レベル制御によりバンド狭帯域化。

### (2) 極性結晶層のヘテロ積層による水素発生(水の光分解)の高効率化

ZnO等の極性結晶を活用し、その自発分極およびpiezo分極による自己バイアス電荷印加効果によるバンドベンディングを活用することで、光触媒機能(水素発生)高効率化。

### (3) スピン秩序制御による励起長寿命化および光キャリア輸送能の向上

電子-正孔分離能向上と、励起三重項状態を利用した励起キャリア長寿命化による太陽光エネルギー変換の高効率化。

## 4. 研究成果

### (1) 電子構造最適化(バンドエンジニアリング)

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は可視光のエネルギーに相当する $E_g$ ( $\sim 2.2\text{eV}$ )を有している。 $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ これを狭帯域化することで吸収波長域を近赤外波長まで拡張し、光電変換特性の向上を目指した。電子論的設計に基づき $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のFeの一部をRh(ロジウム)で置換すると、バンドギャップが小さくなることを見出した。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の価電子帯は酸素の2p軌道から成り、伝導帯は主にFeの3dバンドから構成される。Rh置換で、Rh-4d軌道がO-2p軌道と混成し、狭

帯化する。Fe の 10% を Rh に置換するだけで、バンドギャップは 2.2eV から 1.5eV (約 950nm の波長に相当) にまで減少し、可視域だけでなく近赤外域でも光吸収を得ることが鍵であった。Rh 置換と同等の効果を実現する資源豊富な元素探索として、主に Al, Mg, Ti, Mn 等の高クラーク数元素を検討した。その結果 Al においてカチオン d-d 間クーロン反撥と酸素 2p 間の電荷移動エネルギーとの拮抗効果が有効である事を確認した。

## (2) 極性結晶層による水素発生 (水の直接光分解) の実現

先行実験により、Rh: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 酸化鉄半導体電極を用いると、対向極 (Pt) において水素が発生することを確認済みである。しかし - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単独では伝導帯側の還元電位が水分解電位より低いため、水素発生には外部電圧印加 (0.5V 程度) が必要である。この問題を解消するため、類縁鉄酸化物のウスタイト FeO とのヘテロ接合や、極性材料 (例えば P63/mc) ZnO あるいは (Zn, Mg)O、(Zn, Co)O の自発分極、 piezo 分極の内部バイアス電圧印加効果により、外部からの電圧印加無しで水素発生が期待できる。これにより “電力貯蔵機能を備えた太陽電池” が可能となる。僅かではあるが無バイアス電荷での水の光分解効果を確認した。水素は燃焼後には、水のみが生成する究極のクリーンエネルギー源であり、本研究成果は、温暖化ガスを全く排出しないクリーンなエネルギー循環システム実用化に向けて大きく加速されることにつながると期待される。

## (3) スピン秩序整列制御による励起キャリア寿命化および光キャリア輸送能向上

さらにスピン秩序制御の観点から、-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の光電特性の向上を目指す。-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は異方的な電気伝導性 (100 面内スピンが平行、001 面間方向のスピンが反平行配列) を示すことから、特に [110] 方向に最もキャリア (電子、ホール) が動きやすくなっていることが示唆された (110 方向  $3 \times 10^{-4} \text{ (cm)}^{-1}$ , 001 方向  $5 \times 10^{-8} \text{ (cm)}^{-1}$ )。従って、下部電極上に [110] 方向に -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層を成長させることで、光を吸収したときに生成する電子-正孔対の励起寿命が最大となって、光電変換効率が增大し、結晶工学的方位制御も併用した。具体的には格子整合に優れ、かつ下部電極としての電気伝導特性を有した酸化スズ (SnO<sub>2</sub>) の (101) 面を利用することで、[110] 方向に配向した -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜のエピタキシャル成長を実施した。

加えてスピン太陽電池による有効電荷蓄積機能付与とスピン三重項利用による高効率化を試みた。先行実験により (APL, 103(2013)212404, APL, 99(2011) 242504) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 薄膜において、p, n 伝導に世界で先駆けて実証した。この成果を基に、p 型層が磁性半導体から成る pn 接合において光照射を行い、スピントンネリングの整流効果によるスピン蓄積、非磁性 pn 接合による高効率の起電力を試みた。

さらに従来にない新しいアプローチとして Fe<sup>3+</sup> の持つ大きなスピン (S=5/2) の秩序制御により、磁気抵抗異方性制御 (光キャリア輸送能向上) 並びに格子歪誘起結晶場による三重項状態を活用した励起キャリア長寿命化を試み、電子-正孔分離効率の向上による高効率化を図った。

以上、本研究においては、太陽光の中で可視広帯域の光により生成する電子-正孔対を活用して酸化還元反応を引き起こし、励起電子がプロトンを還元して水素を生成し、正孔が水を酸化して酸素を発生させることが可能であることを示した。ここで注目すべきなのは、半導体電極を用いると水素が容易に得られるという点である。現状の太陽光発電で弱点の 1 つである電力貯蔵が、水素を生成することで貯蔵・運搬が可能となるのである。しかも燃焼

後は水しか生成しない究極のクリーンエネルギー源である。高効率で光電変換が可能な半導体電極（光触媒）を開発することで、温暖化ガスを全く排出しないクリーンなエネルギー循環システムが実現可能になるため、1972年の本多-藤嶋効果の発見が契機となって、世界中で精力的に進められてきた。特に色素+酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )の研究（グレッツェルセル）は活発に行われ、既に一部実用化にも至っている。しかしながら酸化チタンは380nm以下の波長の紫外光にしか応答しないため、太陽光エネルギーの大部分を無駄にしているという問題が残されてきた。この問題に対して本研究成果は、酸化鉄（ $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）を用いて可視光および近赤外光に応答する光電変換素子開発を可能とするものであり、その基礎的意義に留まらず、社会的・経済的意義も極めて大きい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計21件（うち査読付論文 18件 / うち国際共著 4件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 J. Kenji Clark, Ya-Lun Ho, Hiroaki Matsui, Hitoshi Tabata, and Jean-Jacques Delaunay J. Kenji Clark, Ya-Lun Ho, Hiroaki Matsui, Hitoshi Tabata, and Jean-Jacques Delaunay	4. 巻 1
2. 論文標題 Thresholdless behavior and linearity of the optically induced metallization of NbO <sub>2</sub> Thresholdless behavior and linearity of the optically induced metallization of NbO <sub>2</sub>	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Phys. Rev. Research	6. 最初と最後の頁 033168(1-5)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevResearch.1.033168	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 Le Duc Anh, Takashi Yamashita, Hiroki Yamasaki, Daisei Araki, Munetoshi Seki, Hitoshi Tabata, Masaaki Tanaka, and Shinobu Ohya	4. 巻 12
2. 論文標題 Ultralow-Power Orbital-Controlled Magnetization Switching Using a Ferromagnetic Oxide Interface	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Phys. Rev. Applied (Letter)	6. 最初と最後の頁 041001(1-6)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevApplied.12.041001	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 A. Sathe, M. Seki, H. Zhou, J. Chen, H. Tabata	4. 巻 12
2. 論文標題 Bandgap engineering in V-substituted -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> photoelectrodes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 091003(1-5)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1882-0786/ab37b1	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 該当する

〔学会発表〕 計139件（うち招待講演 25件 / うち国際学会 45件）

1. 発表者名 J. Chen, H. Tabata
2. 発表標題 Fabrication of CoMnGaO <sub>4</sub> thin films with phase separated-structure
3. 学会等名 Grenoble-UTokyo Workshop on Frontiers of Photonics and Information Science（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名	M. Kobayashi, M. Seki, M. Suzuki, M. Kitamura, A. Fujimori, K. Horiba, H. Kumigashira, M. Tanaka, H. Tabata
2. 発表標題	Inter-valence Charge Transfer in Ru-Doped Cobalt Ferrite CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
3. 学会等名	The 8th Indo-Japan Seminar Designing Emergent Materials (国際学会)
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	H. Tabata, H. Yamahara, S. Shamim, A. Katogi and M. Seki
2. 発表標題	Magnetic, dielectric and optic anomaly in strain gradient garnet films
3. 学会等名	The 8th Indo-Japan Seminar Designing Emergent Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年	2019年

1. 発表者名	作田 政大, 山原弘靖, 関宗俊, 田畑仁
2. 発表標題	Hf置換 BaFeO <sub>3</sub> 薄膜の作製とその磁気特性制御
3. 学会等名	第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年	2020年

1. 発表者名	田畑 仁
2. 発表標題	自己組織化によるナノバイオデバイスおよびエネルギー変換デバイスの創成
3. 学会等名	東京大学国際オープンイノベーションシンポジウム～マテリアルイノベーション～ (招待講演)
4. 発表年	2020年

1. 発表者名 陳 嘉新, 関 宗俊, 田畑 仁
2. 発表標題 Fabrication of CoMnGaO4 thin films with phase separated-structure
3. 学会等名 2019年第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田畑 仁
2. 発表標題 機能性酸化物薄膜の最近の話題 - 表面・界面を中心に -
3. 学会等名 2019年第80回応用物理学会秋季学術講演会 シンポジウム 薄膜表面・界面評価法の新展開(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林正起, 関宗俊, 鈴木雅弘, 北村未歩, 藤森淳, 堀場弘司, 組頭広志, 田中雅明, 田畑仁
2. 発表標題 RuドーブコバルトフェライトCoFe2O4薄膜における原子価間電荷移動
3. 学会等名 日本物理学会 第74回年次大会(2019年)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林 正起, 関 宗俊, 鈴木 雅弘, 北村 未歩, 藤森 淳, 堀場 弘司, 組頭 広志, 田中 雅明, 田畑 仁
2. 発表標題 RuドーブコバルトフェライトCoFe2O4薄膜における原子価間電荷移動
3. 学会等名 2019年 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jiaxin Chen、Hang Zhou、Munetoshi Seki、Hitoshi Tabata
2. 発表標題 Fabrication of p-type CoGa2O4 thin film and its photoelectrochemical properties
3. 学会等名 2019年 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林 正起, 関 宗俊, 鈴木 雅弘, 北村 未歩, 藤森 淳, 堀場 弘司, 組頭 広志, 田中 雅明, 田畑 仁
2. 発表標題 RuドーパコバルトフェライトCoFe2O4薄膜における原子価間電荷移動
3. 学会等名 スピントロニクス学術研究基盤と連携ネットワーク(Spin-RNJ)シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林正起, 関宗俊, 鈴木雅弘, 北村未歩, 藤森淳, 堀場弘司, 組頭広志, 田中雅明, 田畑仁
2. 発表標題 RuドーパコバルトフェライトCoFe2O4薄膜における原子価間電荷移動
3. 学会等名 第32回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (JSR2019)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

田畑研究室HP <a href="http://www.bioxide.t.u-tokyo.ac.jp/">http://www.bioxide.t.u-tokyo.ac.jp/</a>
--



