

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02835

研究課題名（和文）欠陥誘起光電変換機能の開拓

研究課題名（英文）Development of defect-induced photovoltaic functions

研究代表者

野口 祐二（NOGUCHI, YUJI）

熊本大学・大学院先端科学研究部（工）・教授

研究者番号：60293255

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,000,000円

研究成果の概要（和文）：強誘電体の光起電力特性向上のための欠陥準位制御指針を確立することを目的として、チタン酸バリウム単結晶を育成し物性評価を行った。単結晶においてFeの混合原子価状態（Fe²⁺とFe³⁺が同程度の濃度で存在）を実現することで、単一の価数（Fe²⁺もしくはFe³⁺）を持つ状態に比べて、可視光応答が大きく向上することを明らかにした。遷移金属イオンの導入および酸化還元状態制御が強誘電体の光起電力特性向上において有効であることを実証した。遷移金属の混合原子価状態に由来するドナー・アクセプター準位を足場とした電子正孔対の生成により光起電力効果を増強する新規な材料設計指針を構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

遷移金属の混合原子価状態に由来するドナー・アクセプター準位を足場とした電子正孔対の生成により光起電力が増強されることを実証した本研究成果は、既存の半導体太陽電池にも有効な欠陥制御であると考えられる。本研究で増強した可視光起電力効果は結晶のプロッホ波に由来することから、次世代超高速通信だけでなく光コンピューティングへの展開が拓かれる。また、自発分極を持つ分極性結晶であれば、光電変換機能の開拓は可能である。次世代の候補材料であるZnO、GaNやAlNを対象として光キャリア輸送の学理を追求し、エネルギー問題と地球環境問題を打破した持続可能な社会基盤の構築に貢献することが期待される。

研究成果の概要（英文）：A barium titanate single crystal was grown and its physical properties were evaluated for the purpose of establishing defect-control guidelines for enhancing visible-light photovoltaic properties in ferroelectrics. By realizing a mixed valence state of Fe (where Fe²⁺ and Fe³⁺ exist in similar concentrations) in the single crystal, the visible light response is markedly enhanced with respect to those in the state with a single valence (Fe²⁺ or Fe³⁺). An introduction of mixed-valence transition metal defects followed by a control of oxidation/reduction conditions is demonstrated to be effective for strengthening photovoltaic properties. We have constructed novel materials design that enhances the photovoltaic effect by generating electron-hole pairs based on donor-acceptor levels derived from mixed valence states of transition metals.

研究分野：無機材料科学

キーワード：強誘電体 光電変換 分極 欠陥 ドメイン 単結晶 遷移金属

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

「脱原発」と「再生可能エネルギーへの移行」が世界の潮流となっている。ドイツでは、すでに電源構成の35%を占めていて、2022年には原子力発電の全廃を決めている [1]。我が国においても、2018年度の概算要求が出そろい、環境省は最重要政策として「環境問題と社会経済課題の同時解決に向けた政策展開」を打ち出した。電源構成の移行には常にコスト問題が付随する。しかし、ドイツでは「将来の経済にとって大きなチャンス」という見方が固まっている。再生可能エネルギーは、先進国だけでなく世界のあらゆる国々のベンチャー企業が参入する激戦区となるからだ。加えて、地方に散らばる発電の現場では、地元の事業者や共同体組織が運営する気運が高まっている。

「どうすべきか?」. Smil 教授(カナダ・マニトバ大学)は「再生可能エネルギーの“勝ち馬”を予想することはできない」と断言している。石炭から石油が、そして天然ガスがエネルギー供給のトップに上り詰めるまでには、50 - 60 年の期間を要してきた歴史がある。地球規模で深刻化しているエネルギー危機と二酸化炭素問題、加えて社会経済課題を同時に解決するには、既存の技術に囚われることなく、新規な再生可能エネルギー源の研究開発を積極的に推進することが求められている。

中間バンド型太陽電池では、異種元素や量子ドットを導入してバンドギャップ中に電子占有バンドを形成し、変換効率の向上が達成されている。しかし、中間バンドを介した2光子吸収過程により光電流は大きくなるが、光電圧が半減するという課題を抱えている。本課題で対象とする分極性結晶が示すバルク光起電力効果は、原理的に半導体 p-n 接合の電圧限界を打破できることから、次世代の光電変換機能として世界規模で研究開発の対象となっている。特に、可視光起電力の増大を狙って、バンドギャップの狭窄を中心とする材料開発・デバイス研究が活況を呈している。しかしギャップの狭窄は、原理的に自発分極を小さくするため、光出力の低減は避けられない。結果として、光電流は大きくなるが、光電圧が減少するという根幹的な問題を内包している。

2. 研究の目的

自発分極(P_s)を持つ強誘電体は光照射下でバンドギャップ(E_g)をはるかに超える光起電力を示すため、半導体 p-n 接合とは異なる原理で発電する光電変換材料として注目されている [1, 2]。強誘電体を用いた光電変換デバイスは、 E_g の制約を打破する高電圧を発生できるという利点を持つが、 E_g が大きいいため可視光をほとんど利用できないという課題を抱えている。本研究では、遷移金属元素の d 軌道由来の欠陥準位を E_g 内に導入し、可視光光起電力 (PV) 効果の発現を可能とする材料設計指針の構築を目的とする。モデル物質として、チタン酸バリウム【 BaTiO_3 (BT: $E_g \sim 3.1 \text{ eV}$)】バルク単結晶を選択した。ドーピングする遷移金属元素として Fe を選択した。種々の酸素分圧で熱処理することによってドーピング元素の電子状態を制御し、可視光 PV 特性へ及ぼす影響を評価した。

3. 研究の方法

固相法により作製した Fe-BT 粉末を用いて、融液引き上げ法により Fe-BT 単結晶 [組成 $\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$] を育成した。得られた単結晶は X 線回折測定によって単相であることを確認した。蛍光 X 線分析により、Fe の濃度

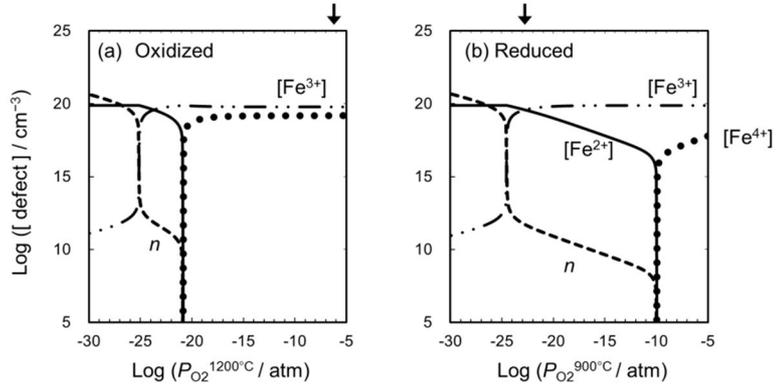


Fig. 1 Defect concentrations in Fe (0.3%)-BaTiO₃ as a function of P_{O2} at (a) 1200 °C and (b) 900 °C in an equilibrium state. Arrows indicate P_{O2} during annealing.

は 0.3% であると見積もられた。Fig.1 に既報の熱力学的パラメータ^[5,6]を用いて計算した、欠陥濃度 (25 °C) のアニール時 ($T = 900^\circ\text{C}$, 1200°C) 酸素分圧 ($P_{\text{O}_2 T}$) 依存性を示す。なお、高温 (T) の熱平衡状態における酸素空孔濃度 $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ は、25 °C でも凍結される (同一である) という仮定の下で計算している。酸化試料は Fe²⁺ のみが存在する大気圧下、1200 °C でアニールをした。還元試料は Fe²⁺ と Fe³⁺ が等しい濃度で存在する、 $P_{\text{O}_2}^{900^\circ\text{C}} = 1 \times 10^{-23}$ atm でアニールをした。表面電極 (Pt) を設けた単結晶試料において、半導体レーザー光 ($h\nu = 3.1$ eV) 照射下で電流密度-電圧 (J - V : J/P_s) 特性を評価した。波長可変のモノクロ光源を用いて、光照射下における短絡電流を測定し、外部量子収率 (J/I_{opt}) の光エネルギー ($h\nu$) 依存性を評価した。密度汎関数理論 (DFT) 計算 (LSDA+ U 法, $U = 8$ eV (Ti), 2 eV (Fe)) によって、Ba₂₇Ti₂₆FeO₈₀ (Fe³⁺-V_O^{••}) セルおよび Ba₂₇Ti₂₆FeO₈₀ (Fe²⁺-V_O^{••}) セルの構造最適化を行い、電子状態密度を解析した (正方晶: 空間群 $P4mm$)。

4. 研究成果

1 Fe-BT 単結晶の PV 特性

Fig.2 に半導体レーザー光 ($h\nu = 3.1$ eV) 照射下で測定した J - V 特性を示す。酸化試料は短絡電流密度 ($J_{\text{sc}} = -32$ nA/cm²、開放端電圧 ($V_{\text{oc}} = 5.9$ V) を示した [Fig. 2(a)]。一方、還元試料では、 J_{sc} が -520 nA/cm² と一桁増大し、 V_{oc} が 35 V と 6 倍程度まで増大した。Fig.3 に J/I_{opt} の $h\nu$ 依存性を示す。酸化試料において、2.0 eV 付近に光電流の立ち上がり (PV-onset) が見られた [Fig. 3(b)]。一方、還元試料において、1.6 eV 付近に 1st onset が、2.0 eV 以降に光起電力の顕著な増大 (2nd onset, 3rd onset) が見られた [Fig. 3(c)]。還元による光物性の増大や多段階の PV-onset は、Fe の価数変化に由来するものと考えられる。

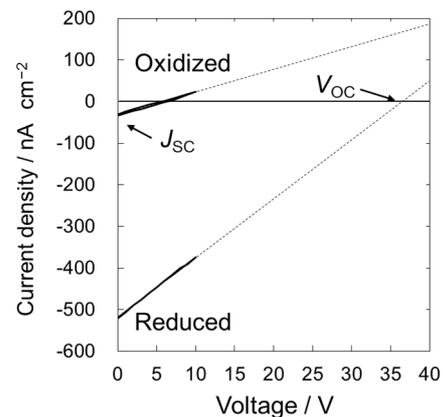


Fig. 2 Current-density (J)-bias voltage (V) properties of (a) the oxidized and (b) the reduced samples.

2 Fe-BT の電子バンド構造

Fig.4 に DFT 計算によって得られたバンド構造を示す。Fe³⁺の場合[Fig. 4(a)]、縮退した電子非占有の d_{xz} - d_{yz} 軌道が、価電子帯上端 (VBM) から 1.8–1.9 eV の深さに存在する。酸化試料で観測された PV-onset は、価電子帯から d_{xz} - d_{yz} 軌道への光誘起電子遷移による正孔の注入に起因する。Fe²⁺の場合[Fig. 4(b)]、電子占有 d_z^2 軌道が伝導帯下端 (CBM) から 1.6 eV の深さに、電子占有 $d_{x^2-y^2}$ 軌道が CBM から 2.3 eV の深さに存在する。Fe³⁺と Fe²⁺が共存する還元試料の大きな PV 応答は、Fe²⁺の d_z^2 軌道から伝導帯への電子遷移によるキャリア (電子) 注入に加え、荷電子帯から Fe³⁺の d_{xz} - d_{yz} 軌道への電子励起による正孔注入がともに起こって、電子正孔対が生成することに起因する。

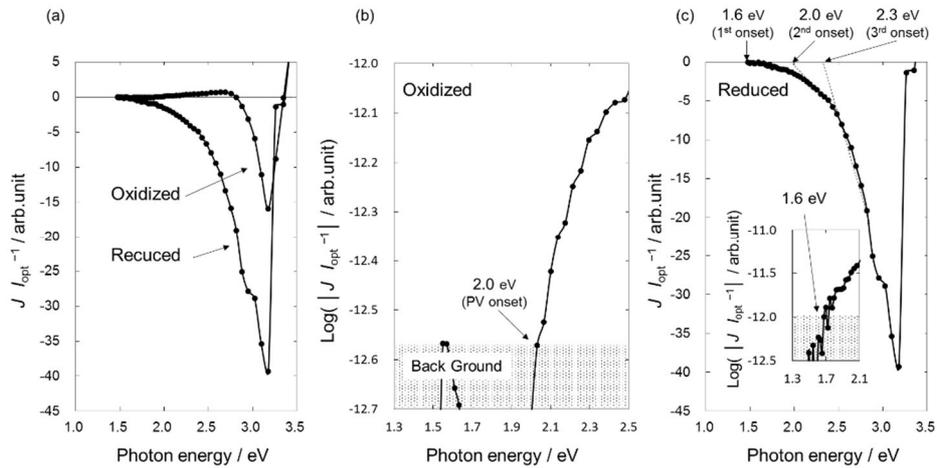


Fig. 3 Current density normalized by light intensity (J / I_{opt}) as a function of $h\nu$ in (a) the oxidized and the reduced samples. Absolute values of J / I_{opt} in the log scale in (b) the oxidized and (c) the reduced samples.

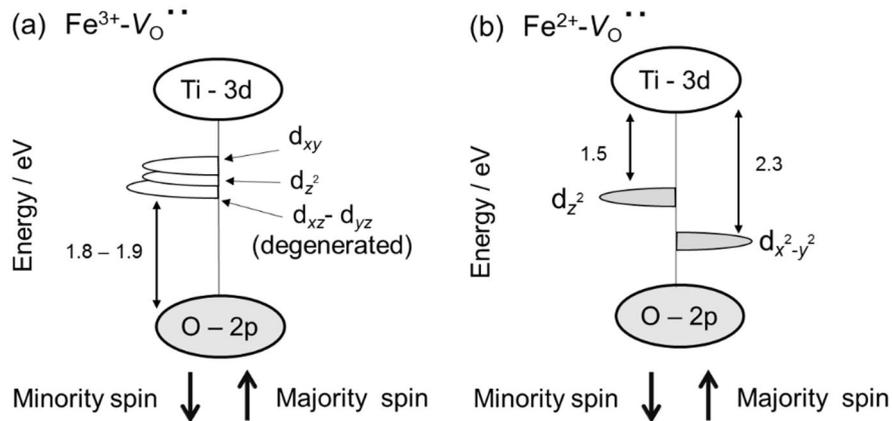


Fig. 4 Electronic band structures of (a) Fe³⁺-V_O^{••} and (b) Fe²⁺-V_O^{••} cells. Left and right states are the majority () and minority () components. Filled and open semicircles denote electron-occupied and empty defect states, respectively.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計16件（うち査読付論文 16件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Fu Xiuwei, Villora Encarnacion G., Matsushita Yoshitaka, Kitanaka Yuuki, Noguchi Yuji, Miyayama Masaru, Shimamura Kiyoshi, Ohashi Naoki	4. 巻 851
2. 論文標題 Lattice engineering by Sr-substitution leads to high piezoelectric performance of (SrxCa1-x)3TaAl3Si2014 single crystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 156860 ~ 156860
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2020.156860	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
1. 著者名 Noguchi Yuji, Inoue Ryotaro, Matsuo Hiroki	4. 巻 129
2. 論文標題 Domain-wall photovoltaic effect in Fe-doped BaTiO3 single crystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 084101 ~ 084101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0035597	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 NOGUCHI Yuji	4. 巻 129
2. 論文標題 Defect chemistry in perovskite ferroelectrics -History, present status, and future prospects-	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 271 ~ 285
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.21039	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Noguchi Yuji, Matsuo Hiroki	4. 巻 60
2. 論文標題 Ferroelectric photovoltaic tensor in visible-light-active Fe-doped BaTiO3 single crystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SFFA01 ~ SFFA01
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac0c6c	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 Noguchi Yuji, Matsuo Hiroki	4. 巻 11
2. 論文標題 Polarization and Dielectric Properties of BiFeO ₃ -BaTiO ₃ Superlattice-Structured Ferroelectric Films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 1857 ~ 1857
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano11071857	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yoneda Yasuhiro, Noguchi Yuji	4. 巻 60
2. 論文標題 Nanoscale structural analysis of Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ in high-temperature phases	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SFFA08 ~ SFFA08
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac19fd	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 Yoneda Yasuhiro, Noguchi Yuji	4. 巻 60
2. 論文標題 Nanoscale structural analysis of Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ in high-temperature phases	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SFFA08 ~ SFFA08
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac19fd	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Noguchi Yuji, Matsuo Hiroki	4. 巻 11
2. 論文標題 Polarization and Dielectric Properties of BiFeO ₃ -BaTiO ₃ Superlattice-Structured Ferroelectric Films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 1857 ~ 1857
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano11071857	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Noguchi Yuji, Matsuo Hiroki	4. 巻 60
2. 論文標題 Ferroelectric photovoltaic tensor in visible-light-active Fe-doped BaTiO3 single crystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SFFA01 ~ SFFA01
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac0c6c	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 Noguchi Yuji, Inoue Ryotaro, Matsuo Hiroki	4. 巻 129
2. 論文標題 Domain-wall photovoltaic effect in Fe-doped BaTiO3 single crystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 084101 ~ 084101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0035597	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 Kojima Seiji, Tsukada Shinya, Noguchi Yuji	4. 巻 586
2. 論文標題 Order-disorder nature and elastic anomaly of successive phase transition of (K0.5Na0.5)NbO3 proved by broadband Brillouin scattering	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Ferroelectrics	6. 最初と最後の頁 2 ~ 9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00150193.2021.2014256	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 Noguchi Yuji, Matsuo Hiroki	4. 巻 61
2. 論文標題 Ferroelectric polarization of tetragonal BiFeO3-an approach from DFT calculations for BiFeO3-BaTiO3 superlattices	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SN1002 ~ SN1002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac7bd2	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 Matsuo Hiroki、Noguchi Yuji	4. 巻 15
2. 論文標題 High-quality ferroelectric Bi _{0.5} K _{0.5} TiO ₃ -BiFeO ₃ solid-solution single crystals grown under high-pressure oxygen atmosphere	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 081002 ~ 081002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/ac7eab	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 Matsuo Hiroki、Utsunomiya Masashi、Noguchi Yuji	4. 巻 14
2. 論文標題 Utilizing ferrorestorable polarization in energy-storage ceramic capacitors	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 NPG Asia Materials	6. 最初と最後の頁 80/1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41427-022-00426-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Matsuo Hiroki、Noguchi Yuji	4. 巻 10
2. 論文標題 High Photocurrent Anisotropy in Domain Engineered Ferroelectrics for Visible Light Polarization Detection	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Optical Materials	6. 最初と最後の頁 2201280 ~ 2201280
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adom.202201280	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 Noguchi Yuji、Matsuo Hiroki	4. 巻 12
2. 論文標題 Origin of Ferroelectricity in BiFeO ₃ -Based Solid Solutions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 4163 ~ 4163
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano12234163	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 10件 / うち国際学会 8件）

1. 発表者名 Yuji Noguchi
2. 発表標題 Visible-Light Active FerrophotoVoltaics
3. 学会等名 IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuji Noguchi
2. 発表標題 VISIBLE-LIGHT ACTIVATION OF FERROELECTRIC PHOTOVOLTAICS
3. 学会等名 The 22nd American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE-22) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野口 祐二
2. 発表標題 強誘電体のintrinsic 圧電歪
3. 学会等名 第50回EMシンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuji Noguchi
2. 発表標題 VISIBLE-LIGHT ACTIVATION OF FERROELECTRIC PHOTOVOLTAICS
3. 学会等名 14th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 14) including Glass & Optical Materials Division 2021 Annual Meeting (GOMD 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuji Noguchi
2. 発表標題 Visible-Light Active FerrophotoVoltaics
3. 学会等名 IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuji Noguchi
2. 発表標題 VISIBLE-LIGHT ACTIVATION OF FERROELECTRIC PHOTOVOLTAICS
3. 学会等名 The 22nd American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE-22) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野口 祐二
2. 発表標題 強誘電体のintrinsic 圧電歪
3. 学会等名 第50回EMシンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuji Noguchi
2. 発表標題 VISIBLE-LIGHT ACTIVATION OF FERROELECTRIC PHOTOVOLTAICS
3. 学会等名 14th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 14) including Glass & Optical Materials Division 2021 Annual Meeting (GOMD 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuji Noguchi
2. 発表標題 Energy storage ceramic capacitors utilizing ferrorestorable polarization
3. 学会等名 15th International Symposium on Ferroic Domains & Micro- to Nano-scopic Structures (ISFD-15) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuji Noguchi
2. 発表標題 Progress and future prospects of bismuth titanate-based polar materials
3. 学会等名 International Session at the Ceramic Society of Japan Annual Meeting (International Session) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

熊本大学野口松尾研究室HP https://kumamoto-u-energyconvmater.jp/member/
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------