

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月20日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656212

研究課題名（和文） 低環境負荷金属酸化物を用いた中間バンド半導体薄膜の開発と光電特性

研究課題名（英文） Fabrication and their Optoelectronic Properties of Environment-Friendly Metal Oxide Semiconductor Films with Intermediate-Band

研究代表者

森本 章治 (AKIHARU MORIMOTO)

金沢大学・電子情報学系・教授

研究者番号：60143880

研究成果の概要（和文）：母体材料として不純物を添加しない酸化鉄( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )薄膜及び Bi 系酸化鉄強誘電体薄膜( $\text{BiFeO}_3$ )を選択し、パルスレーザ堆積 (PLD) 法により太陽電池構造を作製した。その結果、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜ショットキー太陽電池で明瞭な光起電力特性を確認すると共に  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  への Ti や Cu 添加に対するドーピング効果があることを確認した。さらに Nd 添加  $\text{BiFeO}_3$  薄膜太陽電池で強誘電性分極誘起光起電力効果を確認し、透明酸化物電極の利用による変換効率の大幅な改善に成功し、この新規光起電力効果が反電界効果に由来することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Iron oxide ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) and Bi-iron oxide ( $\text{BiFeO}_3$ ) films with various impurities were fabricated by pulsed laser ablation technique. Photovoltaic properties were obtained in Schottky solar cells with  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  films. Polarization-induced photovoltaic effects were observed in Nd-doped  $\text{BiFeO}_3$  ferroelectric films as well, resulting in an open circuit voltage of 0.81 V and a short circuit current density of 12.1 mA/cm<sup>2</sup>.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：電子材料・デバイス

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：酸化鉄薄膜、Bi 系酸化鉄 薄膜、ショットキー接合、強誘電性分極誘起光起電力素子、パルスレーザ堆積 PLD

## 1. 研究開始当初の背景

地球温暖化問題に端を発する太陽電池の需要増にあつては、安全でかつ安価な元素を用いた材料開発が急務と考えられる。中でも、地球上に大量に存在する、安価で安全な金属を用いた金属酸化物は、安定性に優れており、その電子物性の多様性を考えると、光電変換用半導体として利用することは極めて重要である。

このような新規材料開発にあつては電子状態に注目した材料設計が不可欠である。例えば、酸化物の強誘電性は金属イオンの 3d 軌道と O イオンの 2p 軌道との混成軌道に

由来すると指摘されている。また近年、アモルファス In-Ga-Zn-O をはじめとするアモルファス金属酸化物薄膜を用いた価電子制御が成功し、それらを用いた透明薄膜トランジスタが半導体メーカーにより実用化されつつある。しかし、今のところ金属酸化物の応用は透明導電膜やワイドギャップ半導体に限られ、可視光領域での光電材料研究はほとんど無いのが現状である。

筆者等は最近、非鉛新規材料  $\text{BiFeO}_3$  の開発に成功したり、誘電体薄膜電極としての Pt や Ru の仕事関数の制御方法を提案したりしている。このような研究経緯から、無限の可

能性を秘める金属酸化物半導体材料を新規に合成し、太陽電池用光電変換材料とするという着想に至った。また金属酸化物の元素置換により中間バンドの生成も期待できる。

## 2. 研究の目的

本研究では、金属酸化物半導体のバンドギャップ及び電気伝導度を制御するため各種元素を添加した金属酸化物薄膜をパルスレーザー堆積 (PLD) 法により合成し、ショットキー接合、pn 接合、また新規強誘電性分極誘起太陽電池構造を形成する。特に低環境負荷金属酸化物である鉄系酸化物薄膜を太陽電池へ応用することを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜の光起電力特性とそのドーピング効果

先ず母体材料として不純物を添加しない純粋な鉄酸化物 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) 薄膜など狭光学ギャップ材料を選択し、パルスレーザー堆積

(PLD) 法により薄膜を作製した。下部電極として  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  との格子ミスマッチが比較的小さい Ru を用いた。基板には Ru のヘテロエピタキシャル成長が可能な  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  基板を使用した。これらの材料に対して不純物添加あるいはサイト置換により、光電特性・pn 伝導型の制御を行った。上部電極として Au を真空蒸着し太陽電池構造を作製した。作製した試料の構造解析を XRD、電気特性を pA-meter により評価した。光起電力効果測定の際には、光強度  $100 \text{ mW/cm}^2$  程度に集光した白色光を使用した。

### (2) Nd 置換 $\text{BiFeO}_3$ (以下 BNF と略記) 強誘電体薄膜における分極誘起光起電力効果

同様に PLD 法により作製した  $\text{BiFeO}_3$  薄膜に対して、Nd など各種不純物添加による物性制御を試みた。

基板として  $\text{NH}_4\text{F}$ -buffered HF 溶液で表面処理を行った Nb0.05 wt% 添加  $\text{SrTiO}_3(100)$  を用いた。SrRuO<sub>3</sub> 下部電極の膜厚を 100 nm、 $\text{Bi}_1\text{Nd}_{0.03}\text{Fe}_1\text{O}_3$  (BNF) 薄膜の膜厚を 170 nm として PLD 法を用いて堆積した。上部電極として真空蒸着法を用いて電極面積  $20.25 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$  の Au や ITO を堆積し、MIM 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、電気特性評価を強誘電体評価システム FCE-3 により行った。光起電力効果の評価は、照射強度  $1\text{-}3 \text{ W/cm}^2$  程度の  $\text{Ar}^+$  レーザ (488nm) を使用し、pA meter/DC voltage source により行った。光学吸収測定により光吸収係数やバンドギャップを、電気伝導度測定により暗電気伝導度及び光電気伝導などを評価した。

## 4. 研究成果

### (1) $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜の光起電力特性とそのドーピン

グ効果

作製した試料の XRD パターンから  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  基板における Ru の c 軸配向を確認した。また、酸素圧力 0.1 Torr で作製した試料においてわずかながら  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(006)$  のピークを確認した。また  $J\text{-}V$  特性からも明確な光起電力効果を観測した。そこで、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  のエピタキシャル成長の促進や酸素欠損による n 型ドーピングを目的とし、酸素減圧下で試料の作製を行った。試料の  $J\text{-}V$  特性から算出した  $V_{\text{oc}}$ 、 $J_{\text{sc}}$  の酸素圧力依存性を Fig.1 に示す。堆積時の酸素圧力を減らすことにより極性は反転しているものの  $V_{\text{oc}}$  が増加していることが分かる。

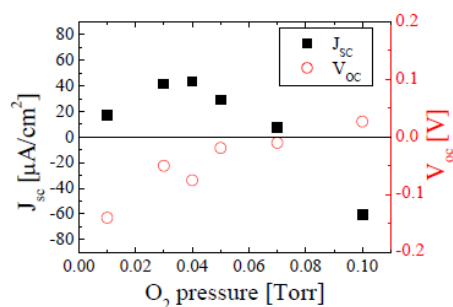


Fig.1  $\text{O}_2$  gas pressure dependences of  $V_{\text{oc}}$  and  $J_{\text{sc}}$  for  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  film.

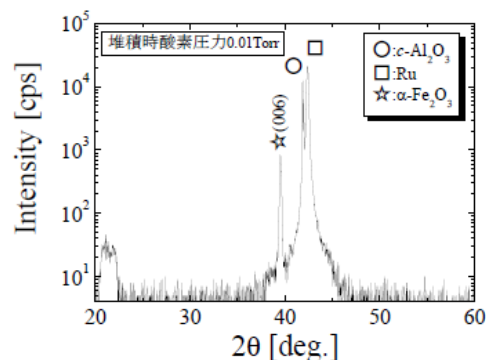


Fig.2 XRD pattern for  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  film.

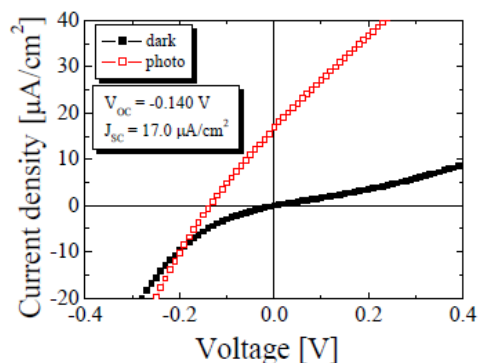


Fig.3  $J\text{-}V$  characteristic for  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  film

また、Fig.2 に示す XRD パターンより酸素圧力 0.01 Torr で作製した試料において  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の(006)単一配向を確認した。

この試料における電気特性は Fig.3 に示す様に  $V_{oc}=-0.140$  V、 $J_{sc}=17.0$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  となった。光起電力特性改善のために、金属ドーピング効果の調査も行い、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  への Ti や Cu 添加に対するドーピング効果があることを確認した。

## (2) Nd 置換 $\text{BiFeO}_3$ 強誘電体薄膜における分極誘起光起電力効果

Fig.4 に XRD の測定結果を示す。Bi 欠損層などの異相は確認されず、Nb:STO 上に SRO 及び BNF の(100)優先配向が得られたことを確認した。また、Fig.5 に示すように光学吸収測定より算出したバンドギャップは 2.71 eV であった。

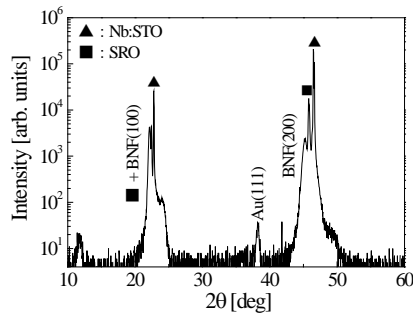


Fig.4 XRD pattern of the Au/BNF/SRO/Nb:STO(100) structure.

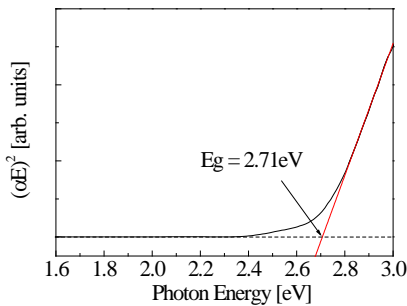


Fig.5  $(\alpha E)^2$ -E plot of the BNF film.

Fig.6 に  $P$ - $E$  特性を示す。リーク電流成分による丸みを帯びた特性となっているものの、強誘電性に起因したヒステリシス曲線を観測した。

分極反転可能な電圧を印加した際の暗状態及び照射下における  $J$ - $V$  特性を Fig.7 に示す。照射下における  $J$ - $V$  測定は、下部電極に対してマイナスからプラスへの電圧スイープ(順電圧スイープ)及び逆方向への電圧

スイープ(逆電圧スイープ)により行った。Fig.7 より照射下において光起電力効果が観測されていることがわかる。これは、電圧スイープ方向により短絡回路電流及び開放端電圧が大きく変化したことから、分極反転に起因するものと考えられる。Fig.8 に照射下の  $J$ - $V$  特性(逆電圧スイープのみ)を示す。参考のために BFO 薄膜のデータも示す。 $|J_{sc} \times V_{oc}|$  を算出した結果、ノンドープ BFO と比較して Nd 添加によりかなり特性が改善されていることを確認した。

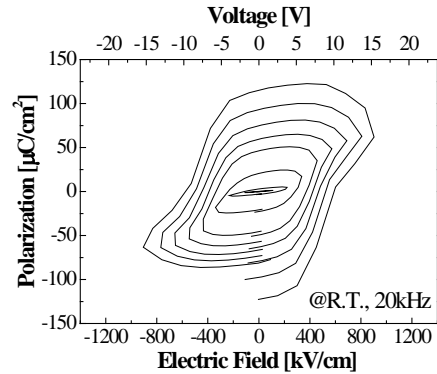


Fig.6  $P$ - $E$  curves of BNF capacitor.

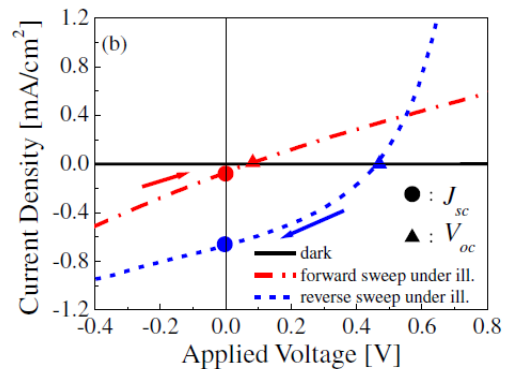


Fig.7  $J$ - $V$  curves with and without illumination, denoted by “under Ill.” and “dark”, respectively, in the BNF cells with Au top electrodes. The forward voltage sweep represents the direction from minus to plus, and the reverse voltage sweep represents the reverse.

Fig.9 に上部電極を Au から ITO に変更することによる光起電力効果(逆電圧スイープ)の違いを示す。図より上部電極の変更により光起電力効果が 36 倍改善されていることがわかった。上部電極の光透過能の向上はただか 4 倍程度なので、この大きな改善は、ITO 電極のキャリア濃度が低いことにより分極遮へい効果が抑制され、分極電荷による反電

界が大きくなることによるものと考えられる。

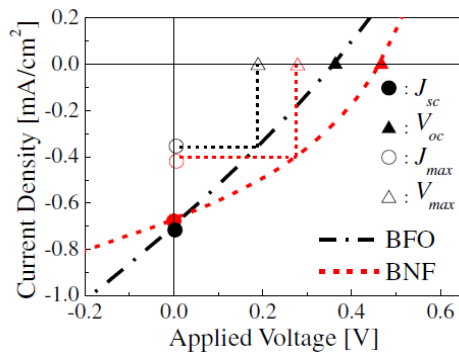


Fig. 8  $J$ - $V$  curves with the reverse sweep under illumination in the BFO (black dashed-dotted curve) and BNF (red broken curve) cells with Au top electrodes.  $J_{\max}$  and  $V_{\max}$  represent the current density and the voltage with the maximum output  $|J_{\max} \times V_{\max}|$ , respectively.

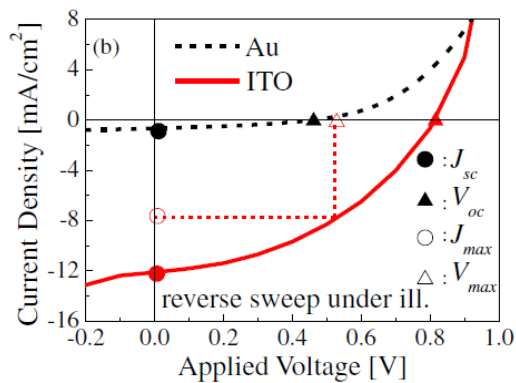


Fig. 9 Influence of the top electrode.  $J$ - $V$  curves of the cells with Au (black broken curve) and ITO (red solid curve) top electrodes.

## 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 9 件)

- (1) T. Kawae, Y. Seto, and A. Morimoto, "Fabrication and characterization of MFIS capacitor structure with ferroelectric (Bi,Pr)(Fe,Mn)O<sub>3</sub> thin films", Japanese Journal of Applied Physics, 査読有り, 52 (2013) 04CH03
- (2) T. Kawae, M. Kawasaki, T. Nakajima, N. Tokuda, S. Okamura, A. Morimoto, and Y. Takano, "Fabrication of (Bi,Pr)(Fe,Mn)O<sub>3</sub> thin

films on poly-crystalline diamond substrate by chemical solution deposition and their properties", Japanese Journal of Applied Physics, 査読有り, 51 (2012) 09LA08, DOI: 10.1143/JJAP.51.09LA08

(3) Y. Ukai, S. Yamazaki, T. Kawae, and A. Morimoto, "Polarization-induced photovoltaic effects in Nd-doped BiFeO<sub>3</sub> ferroelectric thin films", Japanese Journal of Applied Physics, 査読有り, 51 (2012) 09LE10, DOI: 10.1143/JJAP.51.09LE10

(4) C. Liu, T. Kawae, H. Naganuma, Y. Tsukada, T. Nakajima, S. Okamura, and A. Morimoto, "Variation of ferroelectric properties in (Bi,Pr)(Fe,Mn)O<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub>-Pt/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> layered film structure by applying DC magnetic field", Journal of Applied Physics, 査読有り, 111 (2012) 124103, DOI: 10.1063/1.4730334

(5) S. Nakata, R. Maeda, T. Kawae, A. Morimoto, and T. Shimizu, "Charge Trapping Characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al-rich Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> Stacked Films Fabricated by Radio-Frequency Magnetron Co-Sputtering", Thin Solid Films 520 (2011) 1091, DOI: 10.1016/j.tsf.2011.08.011

(6) T. Kawae, Y. Tsukada, Y. Terauchi, T. Nakajima, Y. Nomura, S. Okamura, and A. Morimoto, "Influence of SrRuO<sub>3</sub> bottom electrode thickness on electric properties of (Bi,Pr)(Fe,Mn)O<sub>3</sub> Ultra-thin film capacitor", Japanese Journal of Applied Physics 50 (2011) 09NA09, DOI: 10.1143/JJAP.50.09NA09

(7) T. Kawae, J. Hu, H. Naganuma, T. Nakajima, Y. Terauchi, S. Okamura, and A. Morimoto, "Hysteresis loops of polarization and magnetization in BiNd<sub>0.05</sub>Fe<sub>0.97</sub>Mn<sub>0.03</sub>O<sub>3</sub>/Pt/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> layered epitaxial thin film grown by pulsed laser deposition", Thin Solid Films 519 (2011) 7727, DOI: 10.1016/j.tsf.2011.05.067

(8) Z.P. Wang, A. Morimoto, T. Kawae, H. Itoa, and K. Masugata, "Growth of preferentially-oriented AlN films on amorphous substrate by pulsed laser deposition", Physics Letters A 375 (2011) 3007, DOI: 10.1016/j.physleta.2011.06.043

(9) T. Kawae, Y. Hori, T. Nakajima, H. Kawasaki, N. Tokuda, S. Okamura, Y. Takano, and A. Morimoto, "Structure and Electrical Properties of (Pr, Mn)-codoped BiFeO<sub>3</sub>/B-doped Diamond Layered Structure", Electrochemical and Solid-State Letters 14 (2011) G31, DOI: 10.1149/1.3568838

[学会発表] (計 48 件)

- (1) 山崎修平、川江 健、森本章治、「Nd 置換 BiFeO<sub>3</sub> 強誘電体薄膜における光起電力

特性」、第 60 回 応用物理学関係連合講演会  
(2013 年 03 月 27 日、神奈川工科大学)

(2) 山岸謙太、久々湊聡、川江 健、森  
本章治、「 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜の光起電力特性とその  
ドーピング効果」、第60回 応用物理学関係連  
合講演会2013年03月27日、神奈川工科大学)

(3) 久々湊聡、山岸謙太、川江 健、森  
本章治、「Ru電極を用いた $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜の作製  
と光起電力効果」、平成24年度 応用物理学会  
北陸・信越支部学術講演会(2012年11月16日、  
富山市)

(4) 鵜飼洋平、山崎修平、川江 健、森  
本章治、「Nd 置換  $\text{BiFeO}_3$  強誘電体薄膜におけ  
る分極誘起光起電力効果」、第 29 回強誘電体  
応用会議(2012 年 05 月 25 日、コープイン京  
都)

(5) 山崎修平、鵜飼洋平、川江 健、森  
本章治、「Nd 置換  $\text{BiFeO}_3$  強誘電体薄膜におけ  
る分極誘起光起電力効果」、第 59 回 応用物  
理学関係連合講演会(2012 年 3 月 17 日、早  
稲田大学)

[図書] (計 1 件)

(1) 森本章治、他執筆者 20 名、丸善(東  
京)、「薄膜工学(第 2 版)」、2011 年、日本学術  
振興会 薄膜第 131 委員会(金原稜、吉田貞  
史、近藤高志) 編、2.2 スパッタリング、  
pp.50-63.

[その他]

ホームページ等

<http://materia2.w3.kanazawa-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

森本章治 (AKIHARU MORIMOTO)

金沢大学・電子情報学系・教授

研究者番号：60143880

### (2)研究分担者

川江 健 (TAKESHI KAWAE)

金沢大学・電子情報学系・准教授

研究者番号：30401897