

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26249094

研究課題名(和文) 強誘電体を用いた革新的太陽電池デバイスの開発

研究課題名(英文) Development of innovative solar cell device using ferroelectrics

研究代表者

野口 祐二 (NOGUCHI, Yuji)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・准教授

研究者番号：60293255

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,380,000円

研究成果の概要(和文)：「我が国は、存亡の危機に瀕している。そればかりか、人類の文明の未来が脅かされている」。米国ゴア元副大統領は、危機に直面している地球の現状についてこう演説し、クリーンエネルギー源の開発が重要であると主張した。本研究では、可視光照射による光電変換特性の向上を目的として、強誘電体太陽電池デバイスを開発した。従来のバルク光起電力効果とは起源が異なる「ドメイン壁光起電力効果」を発見し、400-8000倍もの大きな光出力を示すことを明らかにした。また、可視光起電力効果を数百倍にまで増強可能な新しい材料設計「Gap-State Engineering」を提唱した。

研究成果の概要(英文)："Word is in danger of survival. In addition, the future of human is threatened." The former US Vice President, Albert Arnold Gore, Jr., spoke about the current situation of the Earth facing the crisis and claimed that the development of clean energy sources is important. In this research, we have developed ferroelectric solar cell devices with improving photoelectric conversion characteristics under visible light. We discover "domain-wall photovoltaic effect", where the origin is different from the conventional bulk photovoltaic effect. We reveal that that it delivers a photovoltaic strength, i.e., 8,000 times as large as that of the conventional effect. We also propose a new material design "Gap-State Engineering" that can enhance the visible-light photovoltaic effect by several orders of magnitude.

研究分野：無機機能材料

キーワード：強誘電体 太陽電池 可視光 光起電力 分極 ドメイン

1. 研究開始当初の背景

「我が国は、存亡の危機に瀕している。そればかりか、人類の文明の未来が脅かされている」。米国ゴア元副大統領は、危機に直面している地球の現状についてこう演説し、クリーンエネルギー源の開発が重要であると主張した。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、新規なエネルギー源の研究開発を積極的に推進することが必要である。

強誘電体を用いた太陽電池の研究は、本研究代表者を含めてアイデアを持っていた研究者はいたものの、2010年の論文発表¹⁾(米国の Ramesh ら)を契機にスタートした。特に、米国では、国家プロジェクトとして強誘電体太陽電池の研究が強力に推進されている。しかし、出力電流が小さいこと、および分極構造の制御に至っていないなどの課題を抱えていた^{1,2)}。

2. 研究の目的

本研究の目的は、強誘電体を用いて革新的な太陽電池デバイスを開発し、既存の太陽電池を超える機能を創出することである。強誘電体太陽電池は、その活性層が半導体太陽電池に比べて約 1/500 と薄く高集積化が可能であること、および原理的には数百 V もの高い電圧を発生できるという特徴を持つ。本研究では、単結晶で得られた研究成果を基盤として、薄膜太陽電池デバイスを開発した。分極構造設計と電子状態制御の有機的な連携により、可視光照射による光電変換(可視光発電)特性の飛躍的な向上をねらった。

3. 研究の方法

可視光発電機能の増強を目的として、薄膜デバイス研究を実施した。主に Fe 系強誘電体を対象材料として、分極構造設計と電子状態制御に基づいた材料設計指針を確立した。また、薄膜実験と第一原理計算の両輪により、新材料探索を行い、太陽電池用材料としての可能性を検証した。独自に作製した格子整合単結晶基板上に、レーザー MBE 法を用いて、分極構造を制御した強誘電体高品質ヘテロエピタキシャル薄膜を作製した。光起電力特性の光エネルギーおよび光偏光角依存性を評価し、強誘電体太陽電池の発電メカニズムの解明を試みた。

4. 研究成果

極性構造をもつ結晶に光を照射すると、永続的に電流が流れる現象はバルク光起電力効果(バルク PV 効果)と呼ばれ、1970年代から研究開発が進められている³⁾。本研究では、強誘電体においてバルク光起電力効果とは起源が異なるドメイン壁光起電力効果(DW-PV 効果)を発見した。

本成果報告では、DW-PV 効果に由来する巨大な光起電力の発生について述べる^{4,5)}。また、可視光起電力効果を数百倍にまで増強可能な新しい材料設計「Gap-State Engineering」については、文献 6)を参照されたい。

4.1 バルク光起電力効果(バルク PV 効果)

分極性結晶に直線偏光をもつ強度 I_{opt} の光を一様に照射する。バルク PV 効果により発生する短絡電流密度 \mathbf{J}_i は、テンソル β_{ijk} を用いて次式で示される。

$$\mathbf{J}_i = I_{\text{opt}} \beta_{ijk} \mathbf{e}_j \mathbf{e}_k \quad (1)$$

ここで、 \mathbf{e}_j と \mathbf{e}_k は入射光電場の単位ベクトルである。バルク PV テンソル β_{ijk} は群論により

記述される。菱面体晶の BiFeO_3 (空間群 $R3c$, 点群 $C3v$) では, $\beta_{15}, \beta_{22}, \beta_{31}, \beta_{33}$ を除く要素はゼロになる。Single-domain (SD) 単結晶を用いて測定した \mathbf{J}_i の光偏光角度 (ω) 依存性を解析式でフィッティングすることにより, 各 β 値を決めた。また, $\beta_{ij} = \alpha G_{ij}$ で表され, 吸光度 α と Glass 定数 G_{ij} の積が光電流を決める。 G_{ij} はバルク PV 強度を示す指標である。

4. 2 ドメイン壁光起電力 (DW-PV) 効果

一般に強誘電体は, 複数のドメイン (自発分極ベクトル \mathbf{P}_s が揃った領域) から形成される。 $R3c$ 構造をもつ BiFeO_3 では $\mathbf{P}_s \parallel [111]_c$ であるため, 2 種類の強弾性ドメイン壁 (71° DW と 109° DW) が存在する。

我々は, Multi-domain (MD) の BiFeO_3 薄膜で観測される光電流 J_{MD} は, 以下の式で記述されることを明らかにした。

$$J_{\text{MD}} = I_{\text{opt}}(\beta_{\text{SD,off}}^{\text{bulk}} + \beta_{\text{off}}^{\text{DW}}) + I_{\text{opt}}(\beta_{\text{SD,amp}}^{\text{bulk}} + \beta_{\text{amp}}^{\text{DW}}) \sin \phi \quad (2)$$

bulk はバルク PV 効果を, DW は DW-PV 効果を示し, 光の ω に依存しない offset テンソル要素を off で, ω に依存する要素を amp で表している。なお, ϕ は位相差である。式(2)は, PV 効果により発生する局所電場の和が V_{oc} に等しいという電圧由来の式から導出される。SD 試料で β_{ijk} を測定すると, $\beta_{\text{SD,off}}^{\text{bulk}}$ と $\beta_{\text{SD,amp}}^{\text{bulk}}$ が得られる。MD 試料で光電流の ω 依存性を測定し, 式(2)を用いたフィッティングにより, DW-PV 効果に由来する $\beta_{\text{off}}^{\text{DW}}$ と $\beta_{\text{amp}}^{\text{DW}}$ が得られる。

4. 3 バルク PV 効果とドメイン壁 PV 効果

図 1 に PV 測定における xyz 座標系と PV 測定配置および得られた光電流の偏光角 ω 依存性を示す。解析式を用いて SD 薄膜で得られたデータのフィッティングにより, バルク PV

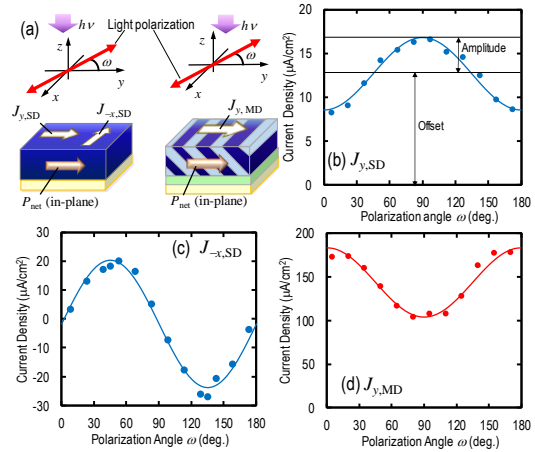


図 1 (a) In-plane 電極配置をもつ BiFeO_3 薄膜の PV 測定系。Single-domain (SD) および multi-domain (MD) 試料 (71° DW をもつ) とともに, マクロな分極方位を y 軸に取った xyz 座標系を基準として, y 軸と偏光方向の成す角度を ω とする。SD 薄膜の短絡電流密度 (b) $J_{y,\text{SD}}$ と (c) $J_{x,\text{SD}}$, (d) MD 薄膜の $J_{y,\text{MD}}$ の ω 依存性。Reprinted with permission from. Ref. 25 Copyright 2016 American Physical Society.

テンソル要素である $\beta_{15}, \beta_{22}, \beta_{31}, \beta_{33}$ を決定した。MD 薄膜 (71° DW 構造) のデータを, 式(2)でフィッティングすることにより, DW-PV 効果を示す $\beta_{\text{off}}^{\text{DW}}$ ($3.5 \times 10^{-4} \text{ V}^{-1}$) と $\beta_{\text{amp}}^{\text{DW}}$ ($-5.7 \times 10^{-5} \text{ V}^{-1}$) を得た。

図 2 に光照射下 ($h\nu = 3.1 \text{ eV}$) での電流電圧特性を示す。SD 薄膜で得られた V_{oc} は 4 V 程度であったのに対し, MD 薄膜は二倍程度の大きな V_{oc} (8 V) を示した。また, MD 薄膜の $J_{y,\text{MD}}$ ($180 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) は, SD 薄膜の $J_{y,\text{SD}}$ ($17 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) の 10 倍以上の大きな値であった。

図 3(a) にバルク PV 効果と DW-PV 効果の比較を示す。バルク PV 効果に比べ, DW-PV 効果のオフセット成分 $\beta_{\text{off}}^{\text{DW}}$ は 3 倍以上もの大きな値である。 $\beta_{\text{off}}^{\text{DW}}$ は, 71° DW の約 2 nm 程度の極小領域からの寄与であるにもかかわらず, 試料の体積平均値である $\beta_{\text{off}}^{\text{DW}}$ が大きかつ

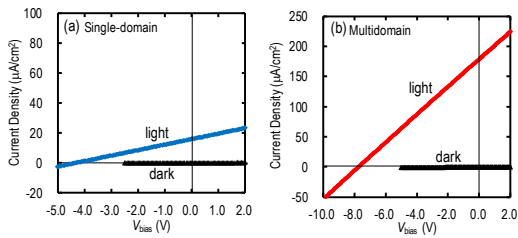


図2 In-plane 電極配置をもつ BiFeO₃ 薄膜の電流密度-バイアス電圧 (J - V_{bias}) 特性 ($J // y$). 暗状態 (dark) と光照射下 ($h\nu = 3.1 \text{ eV}$) の特性: (a) SD 薄膜 ($\omega = 90^\circ$) と (b) MD 薄膜 ($\omega = 0^\circ$). 光電流が最大となる ω での測定結果. Reprinted with permission from. Ref. 25 Copyright 2016 American Physical Society.

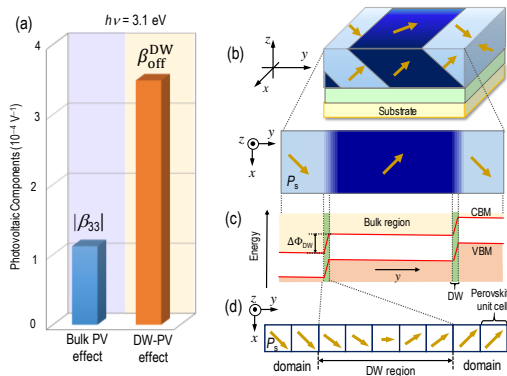


図3 (a) BiFeO₃ 薄膜のバルク PV 効果とドメイン壁 (DW-) PV 効果による PV 係数 ($h\nu = 3.1 \text{ eV}$). 無偏光の光照射下で得られる光電流強度を表す. (b) 71°DW の模式図, (c) そのバンド構造, (d) 71°DW 領域近傍での \mathbf{P}_s ベクトルの回転. Reprinted with permission from. Ref. 25 Copyright 2016 American Physical Society.

た結果は、71° DW が巨大な光電変換場として機能していることを示す実験的な証拠である。

図 3(b)に 71° DW の模式図を示す。71° DW の局所領域における分極構造を考慮する

と、DW における $\text{div } \mathbf{P}_s \neq 0$ に由来して、静電ポテンシャルステップ $\Delta\Phi_{71}^{\text{DW}}$ が生じる [図 3(c)]. また、71° DW の領域 (図 3(d)) は、 \mathbf{P}_s ベクトルが徐々に回転し、DW と垂直な方位にマクロな分極をもつ局所場と見なせる。

$\beta_{\text{amp}}^{\text{DW}}$ は、 $\Delta\Phi_{71}^{\text{DW}}$ と局所 PV 成分の offset 要素の和であると解釈される。また、 $\beta_{\text{off}}^{\text{DW}}$ は 71° DW の局所 PV 成分の偏光角に依存する要素である。

4. 4 成果のまとめと今後の展望

強誘電体で最も大きな自発分極をもち、比較的バンドギャップが小さい BiFeO₃ のエピタキシャル薄膜を作製し、その PV 効果を評価した。ドメイン壁に由来する新規な PV 応答「DW-PV 効果」を発見し、分極構造の制御した強誘電体において、DW-PV 効果に起因した大きな光起電力が得られる事を、世界に先駆けて明らかにした。半導体太陽電池において、p-n 接合あたりの光電圧は 1V 程度 (Si 系) であるのに対し、マルチドメイン BiFeO₃ では 8 V もの大きな光電圧が得られた。

分極構造をもつ Multi-domain 試料では、バルク PV 効果と DW-PV 効果が重畳して、光起電力が観測される。バルク PV 効果と比べ、DW-PV 効果は局所的に見ると 400-8,000 倍もの巨大な光電変換場として機能することを明らかにした (BiFeO₃ では 400 倍, BaTiO₃ では 8,000 倍)。

半導体 p-n 接合や有機無機ハイブリッド太陽電池の外部量子効率幅広い光エネルギー領域で 40-80% と大きく、そのエネルギー変換効率も高い。一方、BiFeO₃ の外部量子効率は、 E_g 以上の光エネルギーでも数%程度 (最大で 10%) と低い。従って、強誘電体 PV デバイスの研究開発は、大きな電流は必要とし

ない高電圧出力用に特化して展開されるであろう。

これまでの強誘電体 PV 効果では、主にバンドギャップを超える光エネルギーを照射した研究が主であった。我々は、PV 効果を強化「Gap-state engineering⁶⁾」を提唱し、可視光下での PV 効果が数桁増大することを発見している。今後の強誘電体 PV 効果の研究は、微弱な太陽光の照射下でいかにして大きな光起電力を得るかに、その軸足がシフトするであろう。高電圧の出力が可能な強誘電体太陽電池による新機能の開拓が期待される。

<引用文献>

- 1) S. Y. Yang, R. Ramesh *et al.*, *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 143 (2010).
 - 2) A. Bhatnagar, *et al.*, *Nat. Commun.* **4**, 2835 (2013).
 - 3) W. T. H. Koch, *et al.*, *Solid State Comm.* **17**, 847-850 (1975); W. T. H. Koch *et al.*, *Ferroelectrics*, **13**, 305–307 (1976).
 - 4) H. Matsuo, Y. Noguchi *et al.*, *Phys. Rev. B*, **94**, 214111 (2016).
 - 5) R. Inoue, Y. Noguchi *et al.*, *Sci. Rep.*, **5**, 14741 (2015).
 - 6) H. Matsuo, Y. Noguchi *et al.*, *Nat. Commun.*, **8**, 207 (2017).
5. 主な発表論文など
〔雑誌論文（主要論文のみ）〕（計 24 件）
1. Hiroki Matsuo, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, “Gap-state engineering of visible-light-active ferroelectrics for photovoltaic applications” *Nature Communications*, **8**, Article number: 207 (2017).
doi:10.1038/s41467-017-00245-9
 2. X. Fu, E. G. Villora, Y. Matsushita, Y. Kitanaka, Y. Noguchi, Y. Miyayama, K. Shimamura, and N. Ohashi, “Resistivity and piezoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{TaGa}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_2\text{O}_{14}$ single crystals for high temperature sensors” *RSC Advances*. **7**, 89, p. 56697-56703 (2017).
DOI: 10.1039/c7ra11926g
 3. Hiroki Matsuo, Yuuki Kitanaka, Ryotaro Inoue, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, Takanori Kiguchi, and Toyohiko J. Konno, “Bulk and domain-wall effects in ferroelectric photovoltaics” *Physical Review B*, **94**, 214111 (2016).
DOI:https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.214111
 4. Yuuki Kitanaka, Kiyotaka Hirano, Motohiro Ogino, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, Yutaka Kagawa, Chikako Moriyoshi, and Yoshihiro Kuroiwa, “Polarization twist in perovskite ferroelectrics” *Scientific Reports*, **6**, 32216 (2016).
doi:10.1038/srep32216
DOI: http://doi.org/10.2109/jcersj2.15293
 5. Hiroki Matsuo, Yuuki Kitanaka, Ryotaro Inoue, Yuji Noguchi, and Masaru Miyayama, “Cooperative effect of oxygen-vacancy-rich layer and ferroelectric polarization on photovoltaic properties in BiFeO_3 thin film capacitors” *Applied Physics Letters*, **108**, 032901 (2016).
DOI: 10.1063/1.4940374
 6. Yuji Noguchi, Ryotaro Inoue, and Masaru Miyayama, “Electronic origin of defect states in Fe-doped LiNbO_3 ferroelectrics” *Advances in Condensed Matter Physics*, **2016**, Article ID 2943173 (2016).
DOI:10.1155/2016/2943173
 7. Ryotaro Inoue, Shotaro Ishikawa, Ryota Imura, Yuuki Kitanaka, Takeshi Oguchi, Yuji Noguchi, and Masaru Miyayama, “Giant photovoltaic effect of ferroelectric domain walls in perovskite single crystals” *Scientific Reports*, **5**, 14741 (2015).
DOI:10.1038/srep14741
 8. Hiroki Matsuo, Yuuki Kitanaka, Ryotaro Inoue, Yuji Noguchi, and Masaru Miyayama, “Switchable diode-effect mechanism in ferroelectric BiFeO_3 thin film capacitors” *Journal of Applied Physics*, **118**, 114101 (2015).
DOI: 10.1063/1.4930590
 9. Motohiro Ogino, Yuji Noguchi, Yuuki Kitanaka, Masaru Miyayama, Chikako Moriyoshi and Yoshihiro Kuroiwa, “Polarization Rotation and Monoclinic Distortion in Ferroelectric $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 Single Crystals under Electric Fields” *Crystals*, **4**, 273-295 (2014).
DOI: 10.3390/cryst4030273
 10. Yuuki Kitanaka, Ken Yanai, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, Yutaka Kagawa, Chikako Moriyoshi, and Yoshihiro Kuroiwa, “Non-180° polarization rotation of ferroelectric $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ single crystals under electric field” *Physical Review B*, **89**, 104104/1-9 (2014),

“Editors’ suggestion”.

DOI: 10.1103/PhysRevB.89.104104

〔国際会議招待講演（抜粋）〕（計 15 件）

1. Yuji Noguchi, “Polarization twist in perovskite ferrielectrics: A study on (Bi,Na)TiO₃-BaTiO₃ single crystals”, The Fourteenth International Meeting on Ferroelectricity (IMF 2017), F4-3, San Antonio, Texas, USA, September 6, 2017 (Key Note).
2. Yuji Noguchi, Ryotaro Inoue, Yuuki Kitanaka, Masaru Miyayama, “Ferroelectric Photovoltaics Delivering Abnormally High Photovoltages”, The 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2017), We-S-O-01, Fukui, Japan, June 20, 2017.
3. Y. Noguchi; Y. Kitanaka; M. Miyayama, “Enhanced piezoresponse in polar perovskite oxides: Polarization twist in (Bi,Na)TiO₃-based ferrielectrics”, 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology including Glass & Optical Materials Division Meeting 2017 (PACRIM2017), PACRIM-S17-035-2017, Waikoloa, Hawaii, America, May 24, 2017.
4. Yuji Noguchi, Yuki Ichikawa, Kiyotaka Hirano, Yuuki Kitanaka and Masaru Miyayama, “Giant Photovoltaic Effect of Ferroelectric Domain Walls in Perovskite Crystals”, 13th International Symposium on Ferroic Domains & Micro- to Nano-scopic Structures (ISFD-13), M-B-12-O, Vancouver, British Columbia, Canada, October 2-6, 2016.
5. Yuji Noguchi, Yuki Ichikawa, Kiyotaka Hirano, Yuuki Kitanaka and Masaru Miyayama, “Defect-Polarization Control in Ferroelectric BaTiO₃”, 13th International Symposium on Ferroic Domains & Micro- to Nano-scopic Structures (ISFD-13), T-A-10-I, Vancouver, British Columbia, Canada, October 2-6, 2016.
6. Yuji Noguchi, Hiroki Matsuo, Yuuki Kitanaka, Ryotaro Inoue and Masaru Miyayama, “Ferroelectric Polarization in Strained BiFeO₃-based Films”, International Conference on Science and Technology of Emerging Materials (STEMa2016), Pattaya, Thailand, INV-CCM02, July 27-29, 2016.
7. Yuji Noguchi, Ryotaro Inoue, Yuuki Kitanaka and Masaru Miyayama, “Giant Photovoltaic Effect of Ferroelectric Domain Walls in Perovskite Single Crystals”, Joint RCBJSF-IWRF (Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity)Conferences, Invite5, 2016.6.20.
8. Yuji Noguchi, Motohiro Ogino, Kiyotaka Hirano, Yuuki Kitanaka, Masaru Miyayama, Yukihiko Yoshida and Toru Ishigaki, “Structural coupling between nonpolar and polar instabilities in high-quality Bi-based ferroelectric single crystals”, The 40th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites (ICACC), ICACC-S14-019-201, 2016.1.26.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野口祐二 (NOGUCHI, Yuji)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号: 60293255