

強誘電体太陽電池開発に向けた ペロブスカイト型ナローギャップ窒化物のキャリア制御

半 沢 幸 太*

Carrier Control of a Narrow Band Gap Perovskite-type Nitride for Ferroelectric Photovoltaic Application

Kota HANZAWA*

Perovskite-type LaWN_3 is a promising candidate for ferroelectric photovoltaics, but its ferroelectricity is currently hindered by high carrier concentrations. To understand the origin of the carriers, their generation mechanism was examined through detailed compositional analyses. It was found that the LaWN_3 films contained high amounts of O, forming donor states and causing the high carrier concentration. Auger electron spectroscopy revealed that the highly reactive La sputtering process is the primary route for this O incorporation. Crucially, employing molecular beam epitaxy for La deposition significantly reduces O contamination, offering a viable pathway to unlock the ferroelectricity of LaWN_3 .

1. 研究背景と目的

現在、市販される太陽電池の変換効率は20%を優に超えるが、1素子辺りが生み出せる電圧は最大でも1Vに満たないため、実用可能な電圧を得るためには多数の素子を直列・並列に配列する必要がある。これは半導体接合を基礎とする半導体太陽電池の発電原理から避けられない本質的な欠点である。数10Vもの非常に高い電圧を発生できる太陽電池として、強誘電体の自発分極（内部電界）により発生した電位差を駆動力とする強誘電体太陽電池が提案されている。しかし、候補材料として精力的に研究されている BiFeO_3 などのペロブスカイト型酸化物は、バンドギャップが広いことから太陽光の主成分である可視光をほとんど吸収できず、さらに絶縁性が高く、電気伝導性にも乏しいため、効率化が困難であり、実用に資する発電効率からは程遠い。そのため、高効率に太陽光を吸収できる狭いバンドギャップと伝導性を持つ強誘電“半導体”の探索が強く求められている。

強誘電性と電気伝導性は互いに相容れない性質であるが、適度に狭いバンドギャップを有する強誘電体が見つければこのジレンマを打破でき、高効率な強誘電体太陽電池の実現に近づく。申請者は新しい強誘電体太陽電池の材料候補としてペロブスカイト型構造を持つ窒化物に着目した。ペロブスカイト型窒化物 LaWN_3 は、太陽電池に適した1.5eV程度の狭いバンドギャップ¹⁾と強誘電体に必要不可欠な極性結晶構造²⁾を持ち、計算から強誘電体となる可能性³⁾が示唆されているものの、これまで圧電体としての特性しか観測されていない。その原因の1つが、これまで得られている試料が多結晶体であり、強誘電性発現のために不可欠な分極を効率よく揃えられないためであると考え、エピタキシャル薄膜の作製に取り組んだ。その結果、世界ではじめてエピタキシャル薄膜の作製に成功した⁴⁾が、得られた試料は非常に高い電気伝導性を示す半導体であり、未だに強誘電性の観測には至っていない。その発現には LaWN_3 エピタキシャル薄膜のキャリア濃度を抑えることで重要となるため、本研究ではキャリアの生成メカニズムの解明と抑制に挑む。

窒化物では、OがNサイトを部分占有することで起こる電子ドーピングがキャリア生成の主要因となることが多いため、試料中の酸素量の見積もりを行う。 LaWN_3 薄膜の作製には、LaとWの金属ターゲットに窒素ガスを高速衝突させるスパッタ法を用いたが、この手法では金属ターゲット表面や内部に含まれるOも同時にプラズマ化され、膜中に導入されることがある。さらに、Laは金属元素の中でもトップクラスにOと結合しやすいことから、プロセス中の微量のOも容易に吸収している可能性がある。そこで、これらのプロセスのどの過程でOの混入が起きるのかを検証する。また、金属と金属酸化物では一般的に単体金属のほうが低温でも蒸発しやすく、金属内部や表面酸化膜からのOの脱離を抑制出来ることに着目し、蒸気圧差を利用した酸素量の低減に向けて、加熱蒸着法の1つである分子線エピタキシーでの薄膜作製を検討する。

2. 実験方法

LaWN₃エピタキシャル薄膜の作製には反応性スパッタ法を用いた。5.8PaのN₂雰囲気下において、LaとWターゲットをそれぞれ60Wと50Wで放電することで、1125度に加熱された α -Al₂O₃単結晶基板の上に75nmの試料を作製した。得られた試料中の化学組成は、表面敏感な分析であるオージェ電子分光法(AES)を用いて解析した。さらに、深さ方向の組成分布は、試料をArスパッタすることで同定した。Oの混入源を調べるために、窒素雰囲気下でLaとWをそれぞれ単体でスパッタし、LaNとWN_xの薄膜を作製した。加熱蒸着法において、La金属はKセルを用いた分子線エピタキシー法でAl₂O₃基板の上に堆積された。

3. 結果

図1に作製したLaWN₃薄膜のX線回折パターンを示す。 α -Al₂O₃基板以外にLaWN₃の0001回折ピークのみが検出されたことから、LaWN₃は単相でエピタキシャル成長していると結論付けた。そのため、組成分析における異相の影響はないと言える。そこで、この薄膜の深さ方向の化学組成分布を調べた。図2aにAESスペクトルを示すが、表面近傍では保護層に用いたAlに含まれる多量のOが検出された。OはAl-LaWN₃界面まで減少したが、LaWN₃薄膜部ではOが一定量残存し続けることが明らかになった。本研究では、標準試料を用いた分析を行っていないため、定量精度の信頼性は高くないが、概算でNに対して15%のOが混入しているため、これが強誘電性を阻害する主要因であると結論付けた。

次に、薄膜成長プロセスのどの過程でOが混入しているかを、WとLaの単体薄膜を作製することで調べた。図2bと2cは、それぞれWとLaをN₂雰囲気下で α -Al₂O₃基板の上にスパッタした薄膜のAESスペクトルである。W薄膜においては、Oのシグナルがほとんど検出されなかったが、その一方で、La薄膜では、Laに対して23%という多量のOの検出が認められた。このことから、反応性スパッタプロセス自体がOの混入源となっているわけではなく、LaとOとの強い反応性が主なO混入の原因であると明らかになった。

そこで、異なる成長プロセスとして、加熱蒸着プロセスの一つである分子線エピタキシー法に着目した。La金属を抵抗加熱で蒸発させることで、 α -Al₂O₃基板上にLa薄膜を作製し、AESを測定した結果が図2dである。スパッタ法では、Laに対して多量のOが検出されたが、分子線エピタキシー法を用いることで、Laに対するOの量を1/2である12%まで減少させることに成功した。これは、加熱蒸着の原理上、La金属中の酸化物がそのまま残り、金属のみ優先的に蒸発したためであると考えられる。

4. まとめ

LaWN₃のキャリア生成起源について詳細に調査した。化学組成分析の結果、薄膜中に多量のOが取り込まれていることが明らかになったため、OがNサイトを部分置換することが主なキャリア生成起源であると結論付けた。そこで、Oが薄膜中に取り込まれる過程を薄膜成長プロセスから検討したところ、La金属ターゲットをスパッタすることが主な酸素源であることを突き止めることが出来た。加熱蒸着法でLa薄膜を作製することで取り込まれるO量を激減可能なことも明らかに出来たため、分子線エピタキシー法を用いたLaWN₃薄膜が作製できればキャリア濃度を減らせると期待できる。

REFERENCES

- 1) S. Matsuishi, *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **315** (2022) 123508.
- 2) K. R. Talley, *et al.*, *Science*, **374** (2021) 1488-1491.
- 3) Y. W. Fang, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **95** (2017) 014111.
- 4) K. Hanzawa and H. Hiramatsu, *ACS Appl. Electron. Mater.*, **5** (2023) 2793-2798.

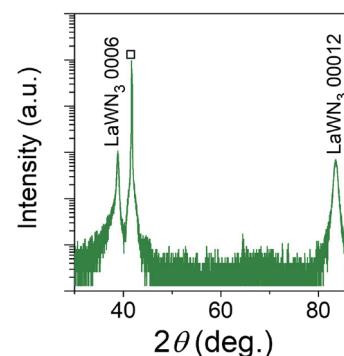


図1 LaWN₃エピタキシャル薄膜のX線構造解析。

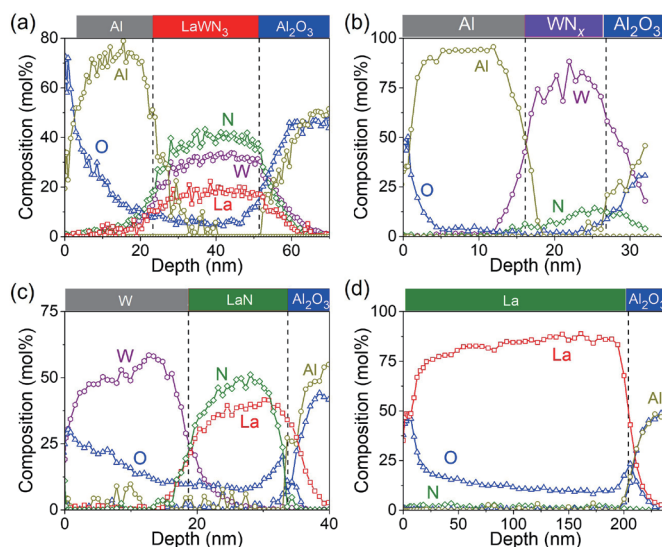


図2 (a) LaWN₃エピタキシャル薄膜, (b) WN_x, (c) スパッタ法で作製したLaN, (d) 分子線エピタキシー法で作製したLaのAESを用いた化学組成分析。AlやWは表面保護膜。