

課題番号	GR026
------	-------

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)
実施状況報告書(平成 24 年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	強誘電体を用いた革新的太陽電池の創製
研究機関・ 部局・職名	東京大学・先端科学技術研究センター・准教授
氏名	野口 祐二

1. 当該年度の研究目的

本研究の最終目標は、強誘電体を用いて革新的な新太陽電池を開発することである。欠陥制御によりドメイン構造を設計することで、優れた機能を持つ新太陽電池を開発する。昨年度は、酸素空孔の制御により、従来にない微細なドメイン構造の構築に成功し、欠陥制御によるドメイン構造設計指針を確立した。

当該年度の研究目的は、光誘起電流特性の向上のための電子状態設計指針の確立である。可視光の吸収による光誘起電流を増強するために、バンドギャップ中に欠陥準位を導入し、電子状態を制御した。また、ドメイン構造および電子状態が光誘起電流特性に及ぼす影響を調べた。

2. 研究の実施状況

強誘電体における光誘起電流特性向上のための電子状態設計指針の確立を目的として、モデル材料にチタン酸バリウム(BaTiO₃)強誘電体を選択し、主に単結晶を対象とした研究開発を行った。電子状態の設計戦略として、酸素 2p 軌道と Ti-3d 軌道の準位間に形成されるなるバンドギャップ(約 3 eV)中に、+4 価/+3 価と+3 価/+2 価の欠陥準位の導入が可能なる Mn をドーピングして、光誘起電流の増強を狙った。光照射実験においては、ハロゲンランプを光源として可視・赤外光を照射し、光誘起特性を評価した。

シングルドメイン状態の結晶では、光照射(白色光)により 13 pA/cm²の光電流が観測された。90 ° ドメイン構造が導入された結晶では、シングルドメイン結晶の約三倍程度の光電流(36 pA/cm²)が得られた。90 ° ドメイン構造の導入によって、光電流が増強されることが明らかになった。また、90 ° ドメイン構造が導入された結晶において、Mnドーピングにより光電流は約 30 倍の 980 pA/cm²にまで大幅に増加した。

照射する光エネルギー依存性を調べた結果、短波長光(2 eV 以上)を照射した光電流(150 pA/cm²)よりも、長波長光(2 eV 以下)を照射した光電流(850 pA/cm²)の方が大きかった。第一原理計算による基底状態・励起状態のエネルギー差から見積もった欠陥準位は、BaTiO₃ の価電子帯上端に対して、Mn³⁺/Mn²⁺準位で 1.8 eV、Mn⁴⁺/Mn³⁺準位で 1.2 eV と見積もられた。Mn の欠陥準位を介した可視光の吸収によって、キャリアが増大して、光電流が増強された。バンドギャップ間の光吸収ではなく、欠陥準位を介した光吸収が、光誘起電流の起源であることを明らかにした。

強誘電体における光誘起電流特性の向上において、欠陥準位の形成およびその状態密度の増加が有効であるという電子状態設計指針が確立された。

様式19 別紙1
3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 9 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 8 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. S. Gorfman, A.M. Glazer, Y. Noguchi, M. Miyayama, H. Luo, P.A. Thomas, “Observation of a low-symmetry phase in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ crystals by optical birefringence microscopy”, <i>Journal of Applied Crystallography</i>, 45, 444-452 (2012). 2. Seiji Yamazoe, Akihiro Kohori, Hiroyuki Sakurai, Yuuki Kitanaka, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, and Takahiro Wada, “Laser beam Scanning Microscope and Piezoresponse Force Microscope Studies on Domain Structured in 001-, 110-, and 111-oriented NaNbO_3 Films” <i>Journal of Applied Physics</i>, 112, 052007/1-6 (2012). 3. Yuuki Kitanaka, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, and Yutaka Kagawa, “Evaluations of elastic and piezoelectric properties of high-quality ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ single crystals” <i>Japanese Journal of Applied Physics</i>, 51, 09LD08/1-4 (2012). 4. Yasuhiro Yoneda, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, “Electronic and Local Structures of Mn-doped BiFeO_3 Crystals” <i>Physical Review B</i>, 86, 184112/1-11 (2012). 5. Kotaro Takeda, Takuya Hoshina, Hiroaki Takeda, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama and Takaaki Tsurumi, “High Electro-optic Kerr effect in $(\text{Bi,K,Na})\text{TiO}_3$ Relaxor Single Crystals” <i>Journal of the Ceramic Society of Japan</i>, 120, 613-615 (2012). 6. M. Matsuura, H. Iida, K. Hirota, K. Ohwada, Y. Noguchi, and M. Miyayama, “Damped soft phonons and diffuse scattering in $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$” <i>Physical Review B</i>, 87, 064109/1-10 (2013). 7. Ken Yanai, Yuuki Kitanaka, Yuji Noguchi, and Masaru Miyayama, “Defects in ferroelectric $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ single crystals” <i>Physica status solidi A</i>, 210(4), 791-795 (2013). 8. Ken Yanai, Hiroaki Onozuka, Yuuki Kitanaka, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, Chikako Moriyoshi, Yoshihiro Kuroiwa, Kousuke Kurushima, Shigeo Mori, “Polarization-switching dynamics and microstructures of ferroelectric $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ single crystals” <i>Journal of the Korean Physical Society</i>, 62(4), 1035-1040 (2013). <p>(掲載済み一査読無し) 計 1 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 北中佑樹, 野口祐二, 宮山 勝, 「ビスマス系強誘電・圧電性結晶における格子欠陥制御と高機能化」, <i>粉体および粉末冶金</i>, 59(1), 22-28 (2012). <p>(未掲載) 計 0 件</p>
-----------------------	---

様式19 別紙1

<p>会議発表 計 35 件</p>	<p>専門家向け 計 34 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. High-temperature-operating dielectrics of perovskite oxides for power device applications, Yuji Noguchi, Takeshi Oguchi, Yuuki Kitanaka, Masaru Miyayama, ECS 221st Meeting, 693, 2012.5, Seattle. (招待講演) 2. DOMAIN ENGINEERING FOR ENHANCED PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ SINGLE CRYSTALS, Yuuki Kitanaka, Takeshi Oguchi, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama and Yutaka Kagawa, 21st International Symposium on Applications of Ferroelectrics & 11th European Conference on Applications of Polar Dielectrics & 4th Conference Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials, 223, 2012.7, Aveiro. 3. CRYSTAL-DOMAIN STRUCTURES AND PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF HIGH-QUALITY $(\text{Bi},\text{Na})\text{TiO}_3$-$\text{BaTiO}_3$ SINGLE CRYSTALS, Yuji Noguchi, Hiroaki Onozuka, Yuuki Kitanaka, Masaru Miyayama, Chikako Moriyoshi, Yoshihiro Kuroiwa, Shuki Torii and Takashi Kamiyama, 21st International Symposium on Applications of Ferroelectrics & 11th European Conference on Applications of Polar Dielectrics & 4th Conference Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials, 474, 2012.7, Aveiro. (招待講演) 4. Enhanced Dielectric and Piezoelectric Properties of BaTiO_3-Based Single Crystals by Defect-Polarization Control, Shotaro Ishikawa, Yuuki Kitanaka, Takeshi Oguchi, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, Chikako Moriyoshi and Yoshihiro Kuroiwa, The 9th Korea-Japan Conference on Feroelectrics, P-8, 2012.8,Ulsan. 5. Crystal structures and polarization/piezoelectric properties of ferroelectric $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$-$(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ Single Crystals, Ken Yanai, Akifumi Morishita, Yuuki Kitanaka, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, Chikako Moriyoshi, Yoshihiro Kuroiwa, Shuki Torii and Takashi Kamiyama, The 9th Korea-Japan Conference on Feroelectrics, P-84, 2012.8,Ulsan. 6. Effects of 90-deg domain walls on piezoelectric properties of ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and PbTiO_3, Y. Kitanaka, T. Oguchi, Y. Noguchi, M. Miyayama, Y. Kagawa, 11th International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures & 11th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, O-10, 2012.8, Ekateringburg. 7. Photoinduced Critical Phenomena in Low Dimensional Ferroelectric Perovskites under Ultraviolet Illumination, M. Takesada, A. Onodera, Y. Hakuta, H. Takeshima, Y. Noguchi, M. Miyayama, 11th International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures & 11th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, I-36, 2012.8, Ekateringburg. 8. Enhancement of Piezoelectric Properties for Bi-Based Ferroelectric Crystals with Dense 90deg Domain Structures, Y. Kitanaka, T. Oguchi, Y. Noguchi, M. Miyayama, Y. Kagawa, International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2012, C-3-O24-004, 2012.9, Yokohama.
------------------------	---

9. Defect Control and Characterization of $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ Ferroelectric Single Crystals, Ken Yanai, Hiroaki Onoduka, Yuuki Kitanaka, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, Shuki Torii and Takashi Kamiyama, The 4th China-Japan Symposium on Ferroelectric Materials and their Applications, 1P-01, 2012.11, Miyagi.
10. Crystal Structure Analysis and Characterization of High-quality $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ Ferroelectric Single Crystals, Ken Yanai, Yuuki Kitanaka, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, Chikako Moriyoshi, Yoshihiro Kuroiwa, Shuki Torii and Takashi Kamiyama, The 4th China-Japan Symposium on Ferroelectric Materials and their Applications, 1P-02, 2012.11, Miyagi.
11. Structures and Piezoelectric Properties of $(\text{Bi},\text{Na})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ and $(\text{Bi},\text{K})\text{TiO}_3\text{-(Bi},\text{Na})\text{TiO}_3$ Single Crystals, Yuji Noguchi, Hiroaki Onozuka, Yuuki Kitanaka, Masaru Miyayama, Chikako Moriyoshi, Yoshihiro Kuroiwa, Shuki Torii and Takashi Kamiyama, The 8th Asian Meeting on Ferroelectrics, INV-08, 2012.12, Pattaya. (招待講演)
12. Inelastic Light Scattering Study of Ferroelectric Sodium Potassium Niobate Crystals, Takuma Ariizumi, Junta Zushi, Ryu Ohta, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama and Seiji Kojima, The 8th Asian Meeting on Ferroelectrics, P2-034, 2012.12, Pattaya.
13. Crystal Structures and Piezoelectric Properties of $(\text{Bi},\text{Na})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ and $(\text{Bi},\text{K})\text{TiO}_3\text{-(Bi},\text{Na})\text{TiO}_3$ Single Crystals, Yuji Noguchi, Hiroaki Onozuka, Yuuki Kitanaka, Masaru Miyayama, Chikako Moriyoshi, Yoshihiro Kuroiwa, Shuki Torii and Takashi Kamiyama, Joint International Workshop of WFF&WFSO, 2013.3, Sapporo. (招待講演)
14. $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ 単結晶の逐次相転移の非弾性光散乱、有泉琢磨、頭師純太、太田龍、小島誠治、野口祐二、宮山 勝、第29回強誘電体応用会議、23-B-05、2012.5、京都。
15. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ および BaTiO_3 強誘電体単結晶におけるドメインエンジニアリング、北中佑樹、石川翔太郎、小口岳志、野口祐二、宮山 勝、香川 豊、森吉千佳子、黒岩芳弘、第29回強誘電体応用会議、25-P-22、2012.5、京都。
16. Synchrotron Radiation Study on Time-Resolved Tetragonal Lattice Strain of BaTiO_3 under Electric Field、森吉千佳子、平本尚三、大久保寿紀、黒岩芳弘、大沢仁志、杉本邦久、木村 滋、高田昌樹、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝、第73回応用物理学会学術講演会、12p-C4-1、2012.9、松山。
17. 強誘電ドメイン壁における圧電応答の解析、北中佑樹、石川翔太郎、野口祐二、宮山勝、香川 豊、第73回応用物理学会学術講演会、12p-C4-12、2012.9、松山
18. 強誘電体 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ の相境界で現れる極性ナノ領域と誘電特性、尾崎友厚、森 茂生、野口祐二、宮山 勝、日本セラミックス協会 第25回秋季シンポジウム、1119、2012.9、名古屋。
19. $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-BiFeO}_3$ セラミックスの圧電特性に対する焼結雰囲気と熱処理の影響、藤井一郎、三井龍太、中島光一、熊田伸弘、和田智志、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝、日本セラミックス協会 第25回秋季シンポジウム、1PI07、2012.9、名古屋。
20. ペブルスカイト型強誘電体の欠陥分極制御： BaTiO_3 系単結晶を例に、野口祐二、北中佑

- 樹、石川翔太朗、井村亮太、小口岳志、宮山 勝、森吉千佳子、黒岩芳弘、日本セラミックス協会 第25回秋季シンポジウム、2I08、2012.9、名古屋。
21. 接触共振圧電応答顕微鏡による $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 単結晶のドメイン構造解析、小口岳志、小野塚博暁、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝、森吉千佳子、黒岩芳弘、日本セラミックス協会 第25回秋季シンポジウム、2P23、2012.9、名古屋。
 22. $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 強誘電体単結晶の物性と結晶・ドメイン構造解析、平野聖堯、矢内 剣、小野塚博暁、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝、森吉千佳子、黒岩芳弘、日本セラミックス協会 第25回秋季シンポジウム、2P25、2012.9、名古屋。
 23. 高品質 $(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3\text{-(Bi,K)}\text{TiO}_3$ 強誘電体単結晶の放射光 X 線結晶構造解析と物性評価、矢内 剣、森下暁文、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝、森吉千佳子、黒岩芳弘、鳥居周輝、神山 崇、日本セラミックス協会 第25回秋季シンポジウム、2P26、2012.9、名古屋。
 24. BaTiO_3 系単結晶のドメイン構造制御、石川翔太朗、北中佑樹、小口岳志、野口祐二、宮山 勝、森吉千佳子、黒岩芳弘、日本セラミックス協会 第25回秋季シンポジウム、3I06、2012.9、名古屋。
 25. Bi 系強誘電体におけるドメインエンジニアリングと強弾性ドメインの圧電応答、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝、香川 豊、森吉千佳子、黒岩芳弘、日本セラミックス協会 第25回秋季シンポジウム、3I17、2012.9、名古屋。
 26. 強誘電・圧電デバイスにおけるナノ粒子の役割と今後の展望、野口祐二、北中佑樹、宮山 勝、第46回粉体工学に関する講演討論会、2012.9、東京。
 27. 非鉛強誘電体の構造解析と物性評価、野口祐二、宮山 勝、第4回 J-PARC/MLF シンポジウム・茨城県ビームライン平成23年度成果報告会、O3-4、2012.10、東京
 28. 高品質 $(\text{Bi, Na})\text{TiO}_3\text{-(Bi, K)}\text{TiO}_3$ 強誘電体単結晶の物性評価と電場印加 in-situ 解析、矢内 剣、森下暁文、北中佑樹、野口祐二、宮山勝、森吉千佳子、黒岩芳弘、鳥居周輝、神山崇、第32回エレクトロセラミックス研究討論会、1A03、2012.10、東京。
 29. PLD 法による LaGaO_3 系薄膜の作製と電気特性評価、松永亜裕子、北中佑樹、井上亮太郎、野口祐二、宮山 勝、第32回エレクトロセラミックス研究討論会、2P03、2012.10、東京。
 30. BaTiO_3 系単結晶のドメイン構造への欠陥分極制御の効果、石川翔太朗、北中佑樹、小口岳志、野口祐二、宮山 勝、森吉千佳子、黒岩芳弘、第32回エレクトロセラミックス研究討論会、2P25、2012.10、東京。
 31. $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ 強誘電体単結晶の結晶・ドメイン構造解析と物性評価、平野聖堯、矢内 剣、小野塚博暁、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝、森吉千佳子、黒岩芳弘、第32回エレクトロセラミックス研究討論会、2P29、2012.10、東京。
 32. TSSG 法によるペブロスカイト型強誘電体単結晶の育成と欠陥分極制御、野口祐二、北中佑樹、矢内 剣、石川翔太朗、小口岳志、平野聖堯、荻野元裕、井村亮太、宮山勝、第42回結晶成長国内会議、11aA03、2012.11、福岡。
 33. 高品質 $(\text{Bi,K})\text{TiO}_3\text{-(Bi,Na)}\text{TiO}_3$ 強誘電体単結晶の放射光 X 線結晶構造解析と強誘電・圧電特性評価、矢内 剣、北中佑樹、野口祐二、宮山 勝、森吉千佳子、黒岩芳弘、第51

様式19 別紙1

	<p>回セラミックス基礎科学討論会、1F15、2013.1、仙台。</p> <p>34. BaTiO₃系強誘電体単結晶のドメイン構造制御と物性評価、石川翔太郎、北中佑樹、小口岳志、井上亮太郎、野口祐二、宮山 勝、森吉千佳子、黒岩芳弘、第51回セラミックス基礎科学討論会、1F16、2013.1、仙台。</p> <p>一般向け 計1件</p> <p>35. 欠陥分極制御による強誘電体の材料設計、野口祐二、誘電体研究委員会第124回定例会、2012.10、東京。</p>
図書 計0件	
産業財産権 出願・取得状況 計0件	<p>(取得済み) 計0件</p> <p>(出願中) 計0件</p>
Webページ (URL)	http://www.crm.rcast.u-tokyo.ac.jp/
国民との科学・技術対話の実施状況	<ol style="list-style-type: none"> 1. 標題: 電気を蓄え利用する材料: 強誘電体と電池材料、実施日: 2012年6月1日~2日、場所: 東京大学先端科学技術研究センター、対象者: 一般参加者向け、参加人数: 約100名、内容: 機械エネルギーと電気エネルギーの高効率変換を可能とする強誘電体と、電気を蓄える電池材料の仕組みや機能について、実際どのように使われているのかを、模型を使って説明・解説した。 2. 標題: 未来からの招待状—太陽電池が地球を救う—、実施日: 2012年10月20日、場所: 東京大学安田講堂、対象者: 一般参加者向け、参加人数: 約150名、内容: 豊富で安定に供給できる元素(バリウム, 鉄, チタンなど)で構成される新しい太陽電池に関するポスター展示を行い、クリーンエネルギー源の重要性と太陽電池の将来展望について概説した。 3. 標題: めざせ! エネルギーハンター! —化学エネルギーを使って電池をつくろう—、実施日: 2013年1月13日~14日、場所: 東京ガスエネルギー館、対象者: 一般参加者向け、参加人数: 約2000名、内容: 主に小学生を対象として、「化学エネルギーってなんだろう?」を参加者が理解することを目的として、金属マグネシウムと塩水を使ったマグネシウムイオン電池を組み立ててミニカーを走らせるイベントを行った。化学エネルギーを電気エネルギーに変換する仕組みや機能について説明・解説し、身近なエネルギー変換デバイスについて、実体験を通して理解を深める取り組みを行った。
新聞・一般雑誌等掲載 計1件	日刊工業新聞, 2013年1月11日23ページ, 探訪先端技術「強誘電体太陽電池」。
その他	なし。

4. その他特記事項

実施状況報告書(平成24年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されません

1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	138,000,000	82,000,000	30,500,000	25,500,000	0
間接経費	41,400,000	24,600,000	9,150,000	7,650,000	0
合計	179,400,000	106,600,000	39,650,000	33,150,000	0

2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を除 く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	-52,578	30,500,000	0	30,447,422	30,546,948	-99,526	0
間接経費	0	9,150,000	0	9,150,000	4,575,000	4,575,000	0
合計	-52,578	39,650,000	0	39,597,422	35,121,948	4,475,474	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	16,573,931	半導体2次元検出器、モノクロメータ、高電圧ランプ
旅費	3,197,798	学会参加旅費(シアトル、京都他)
謝金・人件費等	10,030,986	研究員1名 他
その他	744,233	学会参加費 他
直接経費計	30,546,948	
間接経費計	4,575,000	
合計	35,121,948	

4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
多機能デジタル ロックインアンプ	LI5640	1	654,150	654,150	2012/5/24	東京大学
X線回折装置用半 導体2次元検出器	PILATUS-Lite	1	6,384,000	6,384,000	2012/6/11	東京大学
TSSG炉用二珪化 モリブデンヒータ		1	583,800	583,800	2012/6/12	東京大学
サンプルハウス	SH-1820	1	520,695	520,695	2012/7/18	東京大学
モノクロメータ他	SG-200VS	1	731,430	731,430	2012/7/18	東京大学
高電圧ランプ	HVA220型	1	1,890,000	1,890,000	2012/11/26	東京大学