

## 審査の結果の要旨

氏名 松尾 拓紀

強誘電体は光照射下で大きな光起電力が発現することから、近年その光電変換機能が注目されている。その起源については、電極/強誘電体界面での光起電力効果、中心対称性をもたない結晶構造に起因するバルク光起電力効果、強誘電分極ドメイン壁に由来するドメイン壁光起電力効果などが提唱されているが、統一的な理解には至っていない。本論文は「分極構造制御による鉄系強誘電体薄膜の光電変換機能設計」と題し、電子構造と分極構造制御に基づいた光電変換機能の設計指針を得ることを目的としている。モデル材料として  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) 薄膜を選択し、各種の光起電力効果を分離・解析し、優れた特性発現のための要因について研究した成果をまとめたものである。

本論文は全7章からなる。

第1章は序章であり、本論文の研究背景、目的および概要を述べている。

第2章では、BFO およびその薄膜キャパシタにおける基礎的な電気特性について調べた結果を述べている。パルスレーザー堆積法により BFO および  $\text{SrRuO}_3$  電極からなる薄膜キャパシタを  $\text{SrTiO}_3$  基板上に作製し、電流-電圧特性評価を行なったところ、強誘電体の分極反転に伴って電流方向がスイッチングする整流特性が観測された。さらに、密度汎関数理論 (DFT) 計算によって BFO のバンド構造を調べ、この整流特性は強誘電体/電極界面近傍のエネルギーバンド構造が分極により変調されることに由来すると結論している。

第3章では、Mn ドーピングが電気特性に与える影響を検証している。DFT 計算から、Fe サイトに導入された Mn は BFO のバンドギャップ内に欠陥準位を形成することを確認した。Mn を含む BFO (BFMO) の薄膜キャパシタでは、電流-電圧特性に整流方向のスイッチングは観測されず、これは、高密度の欠陥準位の導入により擬似オーミック接合が形成された結果によると推論している。

第4章では、BFO および BFMO キャパシタにおける強誘電体/電極界面光起電力効果について述べている。BFO キャパシタでは分極と反対方向に光電流が生じ、分極のスイッチングにより電流方向の反転も生じることを明らかにした。これは、BFO 内で励起された電子—正孔対が、分極に由来するエネルギーバンドの非対称な曲がりによって分離されるために生じると考察している。さらに、分極と BFO 内の酸素空孔によるバンド変調効果の重畳により、空乏層を拡大し光起電力を増強できることを見出している。

これらから、強誘電体/電極界面光起電力の増強に向けた、分極と欠陥構造の制御指針を提示している。

第5章では、バルクおよびドメイン壁における光起電力効果について、電子状態の制御が特性に及ぼす影響を調べている。BFO、BFMOの単一ドメインおよびマルチドメインの薄膜を作製し、光起電力の光エネルギー依存性を調べた結果、短波長の光照射下で、BFO、BFMOともにバンドギャップを超える開放電圧を発現し、特にマルチドメインのBFMOでは20Vを超える大きな開放電圧を示すことを確認した。一方、長波長の光照射下ではともに光起電力は減少するが、BFOでの減少が急激であるのに対し、BFMOはバンドギャップを超える開放電圧を示した。これらの特性の傾向は、マルチドメイン薄膜でより顕著であった。BFMOではMn由来の欠陥準位を介した光キャリア励起が可能になったことにより、長波長領域においても大きな光起電力を保つものと考察している。以上から、強誘電体内部で発生する光起電力において、電子状態の設計が可視光応答の増強に有効であることを明らかにしている。

第6章では、バルクおよびドメイン壁の光起電力効果の定量的な評価を行い、分極ドメイン構造の影響を調べた結果を述べている。単一ドメインおよびマルチドメインの薄膜について光起電力の偏光依存性の測定と解析を行い、BFOにおいてはドメイン壁に由来する光起電力効果が支配的であり、一方、BFMOではバルク光起電力効果がBFOに比べて大きく増強されていることを明らかにしている。これらより、材料の電子状態に応じた分極構造の設計が必要であることを示すとともに、大きな光起電力が得られる分極ドメイン構造の予想と指針提唱を行っている。

第7章は本論文の総括であり、得られた成果をまとめ今後の展望を示している。

以上、本論文では、光電変換機能の発現機構の解明に加えて、欠陥準位の導入効果および分極ドメイン構造の影響を明らかにし、これらから高い光電変換機能が期待される電子構造・分極構造を提唱している。これらの成果は、強誘電体における新たな機能の展開を先導するものであり、材料科学、光物性科学の分野の今後の進展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士（学術）の学位請求論文として合格と認められる。