

博士論文（要約）

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

松尾 拓紀

近年、強誘電体の光電変換機能が注目されている。強誘電体における光起電力効果の起源については、①電極/強誘電体界面での光起電力効果、②結晶構造の中心対称性の破れに起因するバルク光起電力効果 (Bulk PV)、③分極ドメイン壁の局所構造に由来するドメイン壁光起電力効果 (DW-PV) などが提唱されているが、現象の複雑さゆえ、系統的かつ定量的な研究は行われておらず、統一的な理解には至っていない。強誘電体の光機能を増強するためには、光電変換メカニズムを解明し、電子構造およびドメイン構造制御に基づいた、材料設計指針を確立することが必須である。

本研究では、電子構造およびドメイン構造制御に基づいた、強誘電体における光電変換機能の設計を目的とした。モデル材料として、強誘電体の中でも比較的小さなバンドギャップ ($E_g = 2.7 \text{ eV}$) を有する、 BiFeO_3 (BFO)のエピタキシャル薄膜を選択した。本博士論文は大きく分けて、①電極/強誘電体界面における光起電力効果 (第2章～第4章)、および②バルク・ドメイン壁光起電力効果 (第5章、第6章) に関する研究により構成される。

第1章では本論文の序論として、研究の背景や目的について述べた。

第2章では、Pulsed-Laser Deposition (PLD)法により作製した BFO キャパシタにおける、基礎的な電気特性について述べた。BFO については、伝導型や欠陥構造を含めたバンド構造は明らかになっておらず、光物性の研究を遂行するに当たり、これらの基礎特性の解明は必須である。本章では SrTiO_3 (STO)(100)単結晶基板上に作製した、 SrRuO_3 (SRO)/BFO/SRO/STO エピタキシャル薄膜キャパシタを対象に、分極特性および電流-電圧 (I - V) 特性評価を行なった。さらに、電気伝導度のアニール時酸素分圧 (P_{O_2}) 依存性および、密度汎関数理論 (Density Functional Theory, DFT) 計算によって、BFO のバンド構造と伝導型の解明に取り組んだ。 I - V 特性において BFO キャパシタは、分極反転に伴って電気伝導の極性がスイッチングする”switchable-diode effect”を発現した。電気伝導度のアニール時 P_{O_2} 依存性から、BFO が p 型伝導性を示すことを実験的に明らかにした。これらの実験と DFT 計算で得られたバンド構造から、switchable-diode effect は、SRO/BFO ショットキー界面近傍におけるバンド構造が、BFO の分極電荷により下部界面と上部界面とで非対称に変調されたことに起因することを明らかにした。さらに本章では、分極電荷に加え、BFO 内の酸素空孔 ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) 分布によってもバンド構造が変調され、電気特性に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。

第3章では、Mn ドーピングが BFO キャパシタの電気特性に与える影響を検証した。BFO では Mn ドーピングによって、長波長領域の光吸収係数が増加することが実験的に報告されており、Mn ドープ BFO (BFMO) キャパシタにおける光起電力特性は非常に興味深い。本章では、BFMO キャパシタの光起電力特性を検証する前段階として、基礎的な電気物性の解明に取り組んだ。PLD 法により Mn 5%-doped BFO ($\text{BiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$, BFMO5)および Mn 10%-doped BFO ($\text{BiFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$, BFMO10)を強誘電体層に用いた、SRO/BFMO/SRO/STO のエピタキシャル薄膜キャパシタを作製し、それらの分極特性、 I - V 特性評価を行った。ま

た DFT 計算により Mn ドーピングによるバンド構造への影響についても検討した。BFMO5 および BFMO10 キャパシタのいずれにおいても、BFO キャパシタで観察された switchable-diode effect が消失した。また全測定電界範囲において、オーミック伝導が支配的な伝導機構となっていることを示し、さらに DFT 計算の結果から、BFMO ではバンドギャップ内に、Mn-3d に起因する二重縮退の欠陥準位が形成されることを明らかにした。この欠陥準位は電子半占有の状態であり、アクセプタ準位として機能し得ると考えられる。これらの結果は、BFMO においては高密度のアクセプタ準位の形成により、電極/強誘電体界面における空乏層幅が著しく狭められ、擬似オーミック接合が形成されていることを示唆している。第 2 章で示したように、BFO キャパシタにおける switchable-diode effect は、分極電荷による界面バンド構造の変調効果が起源となっていることを踏まえ、BFMO キャパシタでは、擬似オーミック接合が形成されたことで、switchable-diode effect が消失したと結論付けた。

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た。BFO キャパシタは分極と反対方向に光電流を生じ、分極のスイッチングに伴って光電流の方向も反転した。BFO キャパシタにおける光起電力効果のメカニズムは以下のように説明される。SRO/BFO 界面近傍の空乏層では、バンド構造が分極電荷によって非対称に変調されている。光照射によって空乏層内で生成した電子-正孔対は、この非対称なバンドベンディングによって分離されるため、光起電力が発生したと考えられる。一方、BFMO キャパシタでは光起電力が消失することが明らかとなった。第 3 章で明らかになったように、SRO/BFMO 界面では擬似オーミック界面が形成されている。このため BFMO 内には内蔵電界が生じず、光照射下で生成した電子-正孔対は分離されない。このようなメカニズムにより、BFMO キャパシタでは光起電力効果が消失したと考察した。加えて本章では BFO キャパシタにおいて、SRO/BFO 界面に高い $V_{O^{\bullet\bullet}}$ 濃度を有する欠陥層を導入し、さらにこの界面に強誘電性の正の分極電荷を誘起した場合に、光起電力が大幅に増強することを明らかにした。この増強効果は分極による正電荷と、 $V_{O^{\bullet\bullet}}$ の正電荷とが重畳することで、大きな内蔵電位が導入され、空乏層が拡張することに起因すると結論した。本章の研究により、強誘電体/電極界面光起電力効果の増強に、分極電荷と欠陥構造の制御が重要であることが明らかになった。

第 5 章では、Bulk PV 効果および DW-PV 効果に由来する光起電力特性に着目し、電子状態の制御が特性に及ぼす影響について述べた。STO の微傾斜基板上に、BFO および BFMO5 のシングルドメインおよびマルチドメイン構造の薄膜を PLD 法により作製し、これらの試料における開放電圧 V_{oc} および、短絡電流密度 J_{sc} の光子エネルギー ($h\nu$) 依存性を調査した。 $h\nu > E_g$ の光照射下において、マルチドメインの BFO, BFMO5 はそれぞれ $|V_{oc}| = 7.7$ eV, 22.8 eV というバンドギャップを大幅に超える $|V_{oc}|$ を発現することが明らかとなった。BFO では $h\nu < E_g$ の光子エネルギーの光照射下においては、光起電力が急激に減少する傾向が見られた。一方 BFMO では、 $h\nu < E_g$ の光照射下において、BFO に比べて光起電力が大幅に増

強し、長波長の光照射によっても、バンドギャップを超える V_{oc} が発生することが明らかとなった。この現象について、BFMO におけるバンド構造の観点からメカニズムの解明を試みた。BFMO では Mn-3d 軌道に由来する欠陥準位が、BFO のバンドギャップ内に形成される。こ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が、長波長領域における光起電力増強の起源であると考えられる。以上のように本章では、欠陥準位を利用したバンド構造の設計が、強誘電体内部における光起電力効果の増強に有効な手法であることを明らかにした。

第6章では、Bulk PV 効果、DW-PV 効果の大きさを定量的に明らかにすることを目指し、シングルドメイン、マルチドメインの BFO、BFMO5 薄膜における光起電力の偏光依存性の調査および解析に取り組んだ。まず、シングルドメインの試料における光起電力の偏光依存性から、Bulk PV テンソル成分を決定した。得られた Bulk PV テンソル成分から、Bulk PV 効果のみを仮定して、マルチドメイン薄膜において発生する光電流の理論値を算出したところ、実験的に得られる光電流に比べて非常に小さい値となった。この結果は Bulk PV 効果のみでは、マルチドメイン薄膜における巨大な光応答は説明不可能であることを示している。この結果を受け、Bulk PV 効果と DW-PV 効果の両効果の寄与を取り入れた解析式に基づいて、マルチドメイン薄膜における光起電力特性を解析した結果、BFO のドメイン壁においては、局所電場に起因してドメイン内部に比べて大きな光応答が生じていることが明らかになった。これまでマルチドメインの BFO 薄膜における巨大な光応答の起源については、Bulk PV 効果に由来するものか、あるいは DW-PV 効果に由来するものか未解明であったが、本研究では DW における局所電場に起因する光起電力が、支配的な起源であることを明らかにした。BFMO5 ではドメイン壁の局所電場の効果が消失することが示唆されたが、一方でドメイン内部およびドメイン壁における、結晶構造の中心対称性の破れに起因する効果が、大幅に増強されることが明らかとなった。この結果は、より大きな光応答を実現するためには、材料に応じた分極構造の設計が必須であることを示すものである。本章では結びとして、これらの光起電力効果の定量結果をもとに、BFO、BFMO における光起電力増強に向けた分極構造の設計指針を提唱した。

第7章では本論文の総括を行なった。強誘電体における光電変換機能を研究対象として、実験と理論の係により、光電変換機能向上に有効な材料設計指針の構築を目指した。強誘電体/電極界面での光起電力効果は、分極電荷と V_{oc} の制御により増強できることを示した。また可視光下における Bulk PV 効果の増強には、電子占有欠陥準位を導入する、電子構造制御が有効であることを明らかにした。さらに光起電力テンソルの定量解析により、BFO では DW-PV 効果が、BFMO においては Bulk PV 効果が支配的な光起電力の起源であることを明らかにし、それぞれについて高い光電変換効果が期待される分極構造を提唱した。本研究により、電子構造およびドメイン構造制御に基づいた、強誘電体における光電変換機能の設計指針が得られた。