

ニオブ酸リチウム系強誘電体単結晶薄膜の光電流特性評価

Photocurrent properties of ferroelectric LiNbO₃-based single crystalline films

東京大学 °高橋 秀輔, 井上 亮太郎, 野口 祐二, 宮山 勝

RCAST, The University of Tokyo, °Shusuke Takahashi, Ryotaro Inoue, Yuji Noguchi,
and Masaru Miyayama

E-mail: s-takahashi@fmat.t.u-tokyo.ac.jp

【緒言】半導体太陽電池と異なる原理で発電する強誘電体の光電変換機能に関する研究は 1970 年代から行われている。[1-3]最近の理論研究によりバンドギャップ以上のエネルギー ($h\nu$) 照射による光電流の起源は解明されたが、可視光応答や光電流が非常に小さい等の課題を抱えている。強誘電体の光電変換機能を増強するには、光吸収長と同程度の膜厚を持つ薄膜を対象とした研究が望まれるが、その報告例は非常に少ない。本研究では、可視光照射による光電変換機能の向上を可能とする強誘電体の材料設計指針を確立することを目的とする。モデル物質として LiNbO₃ (LN : $E_g \sim 3.8$ eV) を選択し、可視光応答の活性中心として Fe をドーピングした LN(Fe-LN) の単結晶薄膜を研究対象試料とした。

【実験】オゾン酸化パルスレーザー堆積 (PLD) 法を用いて、x カット LN 基板 (シングルドメイン) の上に Fe-LN 単結晶薄膜を作製した。基板温度 450°C で製膜の後、大気中でアニール (700°C・12 h) した。得られた Fe-LN 薄膜の構造を、X 線回折逆格子空間マッピングと原子間力顕微鏡 AFM (+PFM) により評価した。表面に白金電極を設け、可視光半導体レーザーの照射 (強度 : 1 W/cm²) により誘起される短絡電流を測定した。

【結果】図 1 に Fe-LN 薄膜で測定された逆格子空間マッピング(RSM)を示す。得られた Fe-LN 薄膜は、シングルドメイン基板の結晶方位を継承した単結晶薄膜であった。図 2 に Fe-LN 薄膜の短絡電流の光エネルギー依存性を示す。LN 基板のみの光電流は波長によらず 3 μ A/cm² 程度と小さかった。Fe-LN 薄膜は、 E_g よりも小さなエネルギーの光照射 (2.4 eV、3.1 eV) にもかかわらず、39 μ A/cm² 以上の大きな光電流を示した (LN 基板の 10 倍以上)。この結果は、LN 格子中の Fe が可視光エネルギー変換の活性中心として機能することを示している。

DFT (Density Functional Theory) 計算 (LSDA+U 法) により、Fe-LN の電子状態を解析した結果、Fe³⁺ (電子配置 : d^5) は、LN の E_g の中心付近に、 $e_g(\uparrow$: Majority spin)不純物準位 (電子占有) を形成すること、および FeO₆ 八面体において、Fe は c 軸方向 ($\parallel$ 自発分極 P_s) に変位し、反転対称性を持たないことが明らかになった (図 3)。Fe-LN における大きな可視光応答光電流の起源は、Fe³⁺ の不純物準位を介した電子正孔 ($e^+h^\bullet$) 対の生成および P_s 由来の内部電場 (E_{int}) による電荷分離であることが明らかになった。

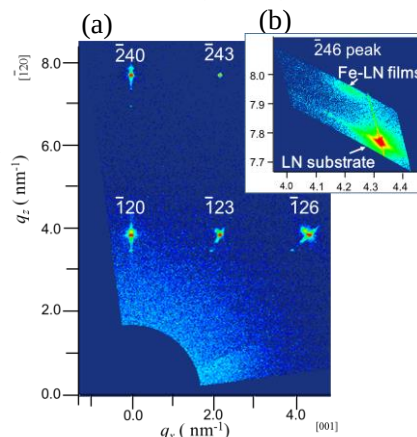
[1] A.M. Glass, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **25**, 233-235(1974).[2] A. Garcia-Cabanes and J. M. Cabrera,
J. Phys. Condens. Matter. **5**, 2267-2276 (1993).[3] P. S. Brody, *et al.*, *Solid State Commun.* **12**, 673-676 (1973).

Fig.1 (a) RSM of the Fe-LN films on x-cut LN. (b) the high resolution RSM for the 246 reflection.

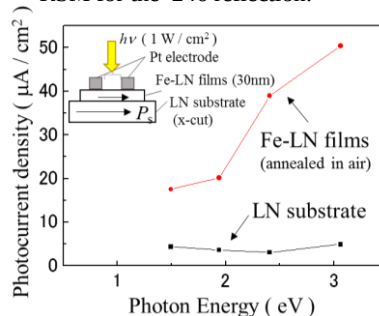


Fig. 2 Photocurrent properties of the Fe-LN thin films.

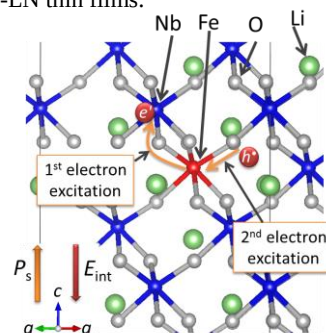


Fig. 3 Mechanism of the photocurrent in Fe-LN.