

ニオブ酸リチウム系薄膜の可視光起電力特性評価

Photovoltaic Properties under Visible Light Irradiation of LiNbO₃ Thin Films

○犬塚 淳¹、高橋 秀輔¹、井上 亮太郎²、野口 祐二¹、宮山 勝¹ (1.東大院工、2.日大医)

○Atsushi Inuzuka¹, Shusuke Takahashi¹, Ryotaro Inoue², Yuji Noguchi¹ and Masaru Miyayama¹

(1.The University of Tokyo, 2.Nihon University)

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

【緒言】現在、太陽エネルギーを有効活用できる太陽電池は、化石燃料の代替エネルギー源として、その研究開発が世界規模で実施されている。本研究では、中心対称性を持たない結晶に特有の光起電力効果^[1-3]に着目し、強誘電体を用いた高電圧出力用太陽電池としての可能性を探る。自発分極 (P_s) を持つ強誘電体は、比較的高い電圧を発生できるという利点を持つが、バンドギャップ (E_g) が大きいと可視光をほとんど利用できない、および内部抵抗が大きく光電流が小さいという課題を抱えている。そこで本研究では、可視光吸収による電荷分離を可能とする強誘電体の材料設計指針の構築を目的とする。以下の二点を方針に研究を進めた：①光活性中心となる遷移金属元素の高濃度ドーピングにより不純物バンドを形成し、可視光照射による光起電力を増大させる、②薄膜化によりデバイス抵抗を低減し、光電流を飛躍的に向上させる。モデル物質として、ニオブ酸リチウム[LiNbO₃(LN: $E_g \sim 3.8$ eV)]を選択し、可視光活性中心として機能する Mn^[4] をドーピングした LN 薄膜を研究対象材料に選んだ。

【実験】固相法により Mn をドーピングした LN[Mn_xLi_{1-2x/3}Nb_{1-x/3}O₃: Mn-LN ($x = 10\%, 15\%, 20\%$)] を作製した。得られた粉末を用いて高密度ターゲットを得た。オゾン酸化パルスレーザー堆積 (PLD) 法を用いて、LN 基板 (x カット: P_s は基板表面に平行) 上に Mn-LN 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 (700-1000 °C、5 min.) した。X 線回折 (XRD) 逆格子マッピングによる構造解析と AFM による表面構造観察を行った。薄膜上に表面電極 (Au) を設け、可視光半導体レーザーの照射 (強度: 2.5 W/cm²) による電流密度-電圧 (J - V : J/P_s) 特性を評価した。

【結果】Mn-LN 粉末の XRD 構造解析から、電荷中性条件を満たすように、Li⁺ サイトに Mn²⁺ (Mn²⁺_{Li}) が、Nb⁵⁺ サイトに Mn³⁺ (Mn³⁺_{Nb}) が優先的に置換することが明らかになった。また、条件探索の結果、単相の Mn-LN ($x = 20\%$) 薄膜を得ることに成功した。図 1 に Mn-LN ($x = 20\%$) 薄膜 (アニール条件: 800 °C, 5 min) の J - V 特性を示す。dark 状態では、 J は数百 nA/cm² と小さく、導電率 σ は 5×10^{-10} S/cm 程度であった。光照射 (波長: 405 nm, $h\nu = 3.1$ eV) により、 σ の増大 ($\sigma \sim 1 \times 10^{-8}$ S/cm)、大きな開放端電圧 ($V_{OC} = 90$ V) と短絡電流密度 ($J_{SC} = 18$ μ A/cm²) が得られ、強誘電体薄膜において最大の開放端電圧を達成した。また、DFT (Density Functional Theory) 計算 (LSDA+U 法) により、Mn-LN の電子状態を解析した。図 2 に計算により得られた Mn²⁺_{Li}-LN の電子状態密度の模式図を示す。電子占有の Mn²⁺-2e 状態 ($\uparrow$: Majority spin) が E_g 中に gap state を形成する。光吸収により、Mn²⁺-2e 電子が伝導帯 (Nb-4d) へ励起され、伝導電子となる (1st)。また、価電子帯 (O-2p) から Mn²⁺-2e への電子励起 (2nd) により、価電子帯上端にホールが注入される。DFT 計算による局所構造解析の結果は、Mn²⁺_{Li} は c 軸方向 ($\parallel$ 自発分極 P_s) に自発変位する、すなわち Mn²⁺_{Li} の空間対称性は c 軸方向で破れていることを示している。したがって、Mn²⁺_{Li} を介した電荷移動遷移の確率は c 軸方向で非対称となるため、伝導電子とホールの電荷分離が起こる。主に Mn²⁺_{Li} が形成する gap state を介した光吸収と電荷分離が巨大な V_{OC} の起源であることが明らかになった。

【参考文献】 [1] F.S.Chen, *J. Appl. Phys.*, **40** (8), 3389-3396 (1969).
[2] W.T.H.Koch et al, *Solid State Commun.*, **17** (7), 847-850 (1975).
[3] A. M. Glass et al, *Appl. Phys. Lett.*, **25** (4), 233-235 (1974).
[4] 高橋秀輔, 東京大学 卒業論文 (2014).

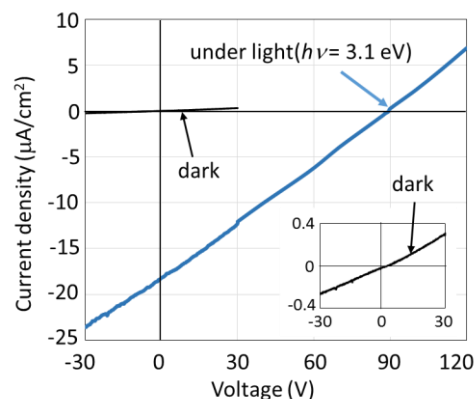


図 1. Mn20%-LN 薄膜の J - V 特性.

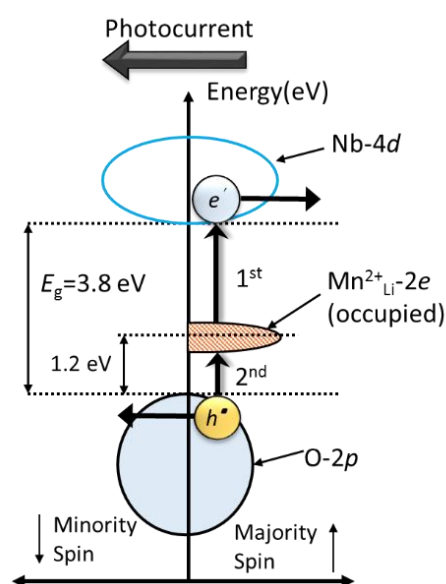


図 2. Mn²⁺_{Li}-LN の電子状態密度.