

# Mn ドープによる BiFeO<sub>3</sub> 強誘電体薄膜における光起電力特性の向上

## Enhanced Photovoltaic Properties of Mn-Doped BiFeO<sub>3</sub> Ferroelectric Thin Films

○松尾 拓紀、北中 佑樹、野口 祐二、宮山 勝 (東大院工)

○Hiroki Matsuo, Yuuki Kitanaka, Ryotaro Inoue, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama

(The Univ. of Tokyo)

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

**【緒言】** 強誘電体は、材料のバンドギャップをはるかに超える光起電力を発生する機能をもつ<sup>[1]</sup>。中でもペロブスカイト型強誘電体である BiFeO<sub>3</sub>(BFO)は他の強誘電体材料に比べ、比較的小さなバンドギャップ( $E_g = 2.7$  eV)を有することから、新たな光電変換材料として注目されている<sup>[2]</sup>。しかしながら、依然として可視光領域における光起電力は不十分であり、バンド構造やドメイン構造の制御によるさらなる特性の飛躍が期待されている。本研究では、DyScO<sub>3</sub>(DSO)単結晶基板上に BFO および BiFe<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>(BFMO)薄膜を作製し、Mn ドーピングによる光起電力特性の向上を目指した。さらに密度汎関数理論(DFT)計算により、Mn ドーピングがバンド構造に及ぼす影響を検証した。

**【実験および計算】** Pulsed-laser deposition(PLD)法により、BFO, BFMO 薄膜 (膜厚  $t \approx 100$  nm) を DSO 単結晶基板[斜方晶(110)面]上に直接製膜した BFO/DSO [図 1(a)] および BFMO/DSO [図 1(b)] を作製した。さらに、BFO ( $t \approx 20$  nm) をバッファ層として導入した BFMO/BFO/DSO [図 1(c)] を作製した。BFO, BFMO 薄膜の製膜条件は、基板温度  $T_{\text{sub}} = 700\text{--}720$  °C, 酸素圧力  $P_{\text{O}_2} = 80$  mTorr, パルス周波数 7 Hz とした。X 線回折法による結晶構造解析, 原子間力顕微鏡(AFM), 圧電応答顕微鏡 (PFM) による表面形状およびドメイン構造観察を行なった。また光照射下 ( $\lambda = 405$  nm, 515 nm, 639 nm, 10 mW) における電流電圧特性を評価した。さらに、DFT 計算により、BFMO (Mn 6% ドープに相当) の構造最適化及び電子状態計算を行なった。

**【結果および考察】** 表面形状観察の結果、BFO/DSO が平坦な表面 (算術平均粗さ  $R_a = 0.2$  nm) を有する一方、BFMO/DSO の表面は粗く  $R_a = 5.1$  nm であった。一方、BFMO/BFO/DSO においては  $R_a = 0.5$  nm となり、BFO バッファ層の導入により BFMO の平坦性が大きく改善した。ドメイン構造観察においては、BFMO/DSO では面内方向に乱れたドメイン構造が観察されたのに対し、BFO/DSO および BFMO/BFO/DSO では、DSO 基板の[001]方位と平行に規則的なドメイン壁が形成されていた。光起電力特性測定の結果、BFO/DSO では  $\lambda = 405, 515$  nm において開放電圧  $V_{\text{oc}} = 25.0, 4.9$  V が得られた ( $\lambda = 639$  nm では検出されず)。BFMO/DSO ではいずれの波長においても顕著な光起電力は観測されなかったが、BFMO/BFO/DSO では、 $\lambda = 405, 515, 639$  nm において  $V_{\text{oc}} = 11.5, 9.1, 0.5$  V が得られ、BFO/DSO よりも幅広い波長領域で光応答を示した。この結果は Mn ドーピングが BFO 薄膜の光起電力特性の向上に有効であることを示している。電子状態計算による構造最適化後の BFMO の結晶構造、およびバンド構造を図 2 に示す。バンド構造計算結果から、O-2p により形成された価電子帯の上端から約 0.8 eV の位置に、Mn-3d に由来する半占有の欠陥準位が形成されることが明らかとなった。Mn ドーピングによる長波長領域における光起電力特性の向上は、光照射下において欠陥準位が関与したキャリア励起に起因することが、明らかになった。

**【参考文献】**[1] A. M. Glass et al., *Appl. Phys. Lett.*, **25**, 233 (1974) [2] S. Y. Yang et al., *Nature Nanotech.*, **5**, 143 (2010)

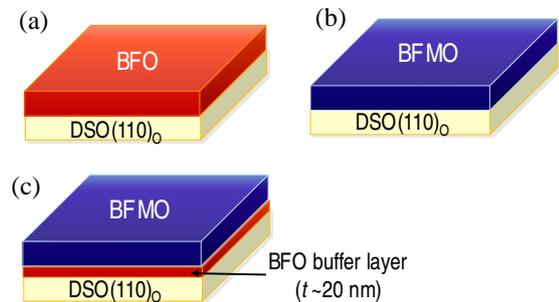


Fig. 1. Schematics of the film structures: (a) BFO/DSO (b) BFMO/DSO (c) BFMO/BFO/DSO.

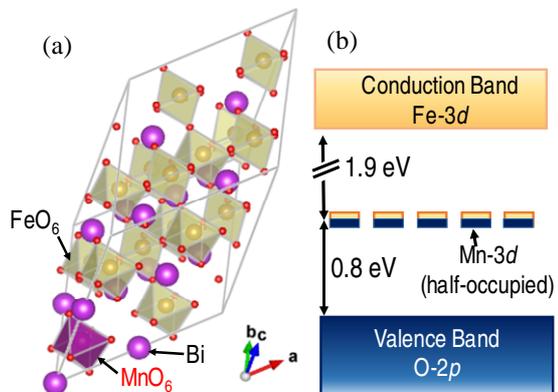


Fig. 2(a). Crystal structure of the Mn-doped BFO supercell optimized by the DFT calculations. (b) Band structure obtained for Mn-doped BFO.