Fe-3d 由来の欠陥準位を利用したニオブ系強誘電体の可視光起電力増強効果

Enhanced Photovoltaic effect under visible light in Nb-based ferroelectrics

exploiting Fe-3d derived defect states

○串岡佑記¹, 吉田光汰¹, 北中佑樹¹, 野口祐二¹, 宮山 勝¹(1.東京大学)

°Y. Kushioka¹, K. Yoshida¹, Y. Kitanaka¹, Y. Noguchi¹, and M. Miyayama¹

(1. The University of Tokyo)

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

【**緒言**】イオン変位による自発分極 (P_s) を有する強誘電体は、その空間対称性の破れにより光起電力効果 を示す^[1-3]。強誘電体を用いた太陽電池では、半導体 p-n 接合とは異なり、材料のバンドギャップ (E_g) を 超える高電圧を発生できるという利点があるものの、 E_g の大きさゆえ可視光照射下での光電流が小さいと いう課題を抱えている。本研究では、遷移金属元素の d 軌道由来の欠陥準位を E_g 内に導入するギャップ準 位エンジニアリング^[4]により、可視光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の 構築を目的とする。モデル物質として、ニオブ酸リチウム[LiNbO₃(LN: E_g ~3.8 eV)]を選択し、シングルド メイン単結晶 LN 基板上に遷移金属(M=Fe)の酸化物薄膜を形成した後に、固相拡散によって基板の P_s を

引き継いだ高濃度遷移金属ドープ LN(M-LN)薄膜を作製した。 【実験】Fe 錯塩を用いて塗布溶液を作製した。単分域処理 と原子平坦処理を施した LN 基板(X カット: P_s は基板表面 に平行)上に溶液を塗布(キャスト法)し、空気中 $600 \,^\circ C$ で 焼成して金属酸化物(Fe_2O_3)多結晶膜を作製した。さらに 950 $^\circ C$ での焼成により、基板中に Fe を固相拡散させた後、 酸により残存 Fe_2O_3 を除去することで、Fe-LN 薄膜を作製 した。Fe の価数の制御のため、様々な酸素分圧(P_{02})に おいてアニール($750 \,^\circ C$, $12 \,^h$)を行った。薄膜上に表面電極(Au) を設け、擬似太陽光(A.M. 1.5, 1 sun)の照射下において電流密度 -電圧($J-V:J//P_s$)特性を、また波長可変のモノクロ光源 照射下において外部量子収率(EQE)を評価した。

【結果】単相かつエピタキシャル成長した Fe-LN 薄膜を 得ることに成功した。薄膜の EQE の波長依存性を Fig.1

に示す。また、DFT(Density Functional Theory)計算 (LSDA+U 法)により得られた Fe-LN の電子状態 密度の模式図を Fig.2 に示す。還元アニール処理 をしていない Fe-LN 薄膜では、Fe は Li サイトと Nb サイトともに Fe^{III} として置換すると考えられ ている。Fe^{III} は、 E_g の価電子帯上端近傍に電子占 有の欠陥準位を形成する(Fig.2(a), (b))。一方、EQE の測定結果では、光起電力の立ち上がりが 1.5eV にて見られた。この 1.5eV でのオンセットは、Li サイトの Fe^{III}(Fe^{III}Li)の一部が Fe^{II}Liへと還元され、

Fe^{IL}iが伝導帯下端より1.3 eVの位置に電子半占有準位 を形成することから説明できる(Fig.2(c))。また、強還元



Fig. 1 Wavelength dependence of EQE of the Fe-LN thin films.



Fig. 2 Electronic band structures of Fe-LN.

状態の Fe-LN 薄膜(アニール条件: $P_{02}=10^{-20}$ atm)の EQE は、1.6eV にオンセットを持ち、可視光域で顕著な増大を示した。強還元した薄膜では、Fe^{II}Li 濃度が大きくなり、電子半占有準位(Fig.2(c))の状態密度が大きくなったため、大きな可視光起電力を示した。強還元状態の Fe-LN 薄膜の *J*–V 特性では、擬似太陽光照射でも光起電力を示し、 V_{0c} は小さいが(0.23 V)、比較的大きな J_{sc} (86 nA/cm²)が得られた。これらの実験および DFT 計算から、LN 薄膜中の Fe 価数の制御により、電子半占有の欠陥準位を形成することが可視光照射下における光起電力特性の増強に有効であることが示された。

【文献】[1]. A.M. Glass, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **25**, 233-235 (1974). [2]. V.M. Fridkin, *Crystallogr. Rep.*, **46**, 654-658 (2001). [3]. P. S. Brody, *et al.*, *Solid State Commun.*, **12**, 673-676 (1973). [4]. H. Matsuo and Y. Noguchi *et al.*, *Nat. Commun.*, **8**, 207(2017).