

電子構造を制御したチタン酸バリウム強誘電体単結晶の光起電力効果

Photovoltaic effect in electronic-controlled ferroelectric BaTiO₃ single crystals

東大工¹, 宮山研², 日大医³ ○(M1)谷口 勇樹^{1,2}, 野口 祐二^{1,2}, 宮山 勝^{1,2}, 井上亮太郎³

Tokyo Univ.¹, Miyayama Lab.², Nihon Univ.³ ○Yuki Taniguchi^{1,2}, Yuji Noguchi^{1,2}, Masaru Miyayama^{1,2}, Ryotaro Inoue³, E-mail: ynoguchi@fmat.t.u-tokyo.ac.jp

We investigate a materials design based on controlling gap states and domain structures for the photovoltaic (PV) effects in ferroelectrics. An Fe (0.5%)-doped BaTiO₃ single crystal was grown by a top-seeded solution growth and annealed at a low oxygen pressure (P_{O_2}) in order to control the valence state of Fe. Measurements of photovoltaic properties and DFT calculations indicate that the multidomain sample both with Fe^{III} and Fe^{II} shows a much larger PV effect compared with the oxidized one. We conclude that the PV effect can be markedly enhanced by a gap state engineering with Fe-3d in the 90° domain state.

【緒言】強誘電体は光照射下でバンドギャップ(E_g)をはるかに超える光起電力を示すため、半導体の p-n 接合とは異なる原理に基づく光電変換材料として注目されている^[1,2]。光起電力(PV)効果の起源として、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(bulk-PV)効果^[1,3]や、強弾性ドメイン壁の局所構造に由来するドメイン壁光起電力(DW-PV)効果^[2,4]が提唱されている。強誘電体の光機能を増強するには、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に基づく材料設計の構築が望まれる。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^[5]およびドメイン壁エンジニアリングにより、分極構造を制御した強誘電体太陽電池の材料設計指針の構築を目的とする。モデル物質として、Fe をドーピングしたチタン酸バリウム[BaTiO₃ (BT)] を選択し、その単結晶を試料として、bulk-PV 効果と DW-PV 効果を定量評価した。

【実験】固相法により作製した Fe ドープ BT 粉末を用いて、融液引き上げ法により Fe-BT 単結晶 [組成 BaTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ}: $x=0.5\%$] を育成した。Fe の価数を制御するため、様々な酸素分圧(P_{O_2})中でアニール(900 °C, 24h)を行った。欠陥濃度は欠陥化学^[6,7]に基づいて計算した。結晶のドメイン構造を制御するために、熱 poling 処理を行った。波長可変のモノクロ光源で、各波長での光照射下における外部量子収率 (EQE) を測定した。半導体レーザー光 ($h\nu = 3.1$ eV) 照射下で電流密度-電圧 (J - V : J/P_s) 特性および短絡電流密度の偏光依存性を測定した。

【結果と考察】未還元の状態ではほぼ全て Fe^{III}, $P_{O_2} = 1 \times 10^{-23}$ atm で還元すると Fe^{III} と Fe^{II} が共存する(平衡欠陥濃度計算より)。DFT 計算(LSDA+U法)により得られた Fe-BT の電子状態密度の模式図を Fig.1 に示す。未還元試料の EQE において、2.5 eV 付近に PV-onset が見られた。これは、O-2p 軌道から電子非占有 Fe^{III}-3d 準位への電子励起により、価電子帯に生じたホールが起源である。一方、還元を行った試料の EQE において、1.6 eV 付近に 1st-PV-onset が、2.5 eV 付近に光起電力の顕著な増大が見られた。この 1st-PV-onset は、電子占有 Fe^{II}-3d 準位から Ti-3d 軌道への電子励起により、導電帯に生じた電子が起源である。また、2.5 eV 付近における光起電力の増大は、Fe^{II} の電子準位からの電子励起及び Fe^{III} の電子準位への電子励起により生じるホールエレクトロンペアが起源だと考えられる。還元した試料の J - V 特性を Fig.2 に示す(照射強度 $I_{opt} = 0.25$ W/cm²)。シングルドメイン試料(a)において短絡電流密度 $J_{sc} = -27$ nA/cm², 開放端電圧 $V_{oc} = 24$ V, マルチドメイン試料(b)において $J_{sc} = 31$ nA/cm², $V_{oc} = -33$ V であった。bulk-PV テンソル要素は, $\beta_{31} = -55$ nA/W, $\beta_{33} = -32$ nA/W であった。また、90° DW は厚さが数 nm と小さく、試料全体に占める体積割合が数千分の一程度と小さいにもかかわらず、そのテンソル要素は非常に大きかった($\beta_{DW} = 108$ nA/W)。いずれのテンソル要素においても undoped BT 単結晶^[4]を大きく凌駕する結果が得られた。欠陥準位と分極構造の制御が、バルク光起電力・ドメイン壁光起電力の向上に有効であることを実証した。

【参考文献】[1] A. M. Glass *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **25**, 233 (1974). [2] S. Y. Yang *et al.*, *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 143 (2010). [3] S. Young *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 116601 (2012). [4] R. Inoue *et al.*, *Sci. Rep.*, **5**, 14741 (2015). [5] H. Matsuo and Y. Noguchi *et al.*, *Nat. Commun.*, **8**, 207(2017). [6] R. Moos *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 2549 (1997). [7] H. J. Hagemann *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* **64**, 590 (1981).

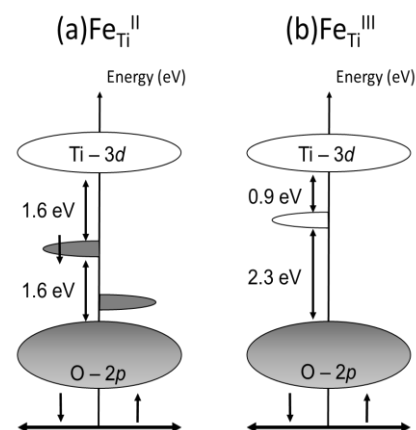


Fig.1. Electronic band structures of Fe-doped BaTiO₃.

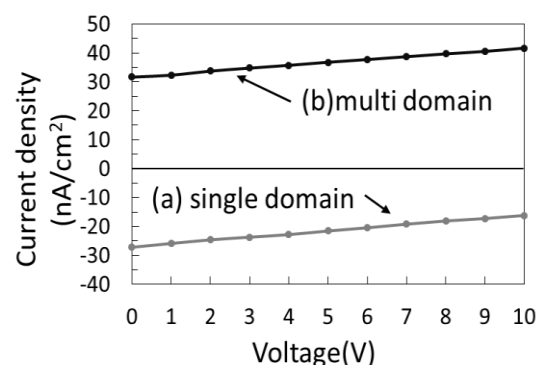


Fig.2. Current density - Voltage characteristics of (a) the Fe-BT single-domain crystal and (b) multi-domain crystal.