

強誘電体光起電力効果の増強に向けた界面設計 -BiFeO₃系キャパシタを例に-

Interfacial design for enhancement of photovoltaic effect in ferroelectric materials

-An example in BiFeO₃-based capacitors-

○松尾 拓紀、北中 佑樹、井上 亮太郎、野口 祐二、宮山 勝（東京大学）

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

(The University of Tokyo)

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

【緒言】強誘電体 BiFeO₃(BFO)において、分極により制御可能な整流特性や光起電力特性が報告されている^{[1][2]}。本研究では、Pulsed-Laser Deposition (PLD)法により BFO エピタキシャル薄膜を SrRuO₃ (SRO) 電極上に作製し、SRO/BFO/SRO キャパシタの面直方向における各種物性を評価した。本発表では観測された光起電力が、BFO のバルク光起電力ではなく、SRO/BFO 界面空乏層における光電荷分離が起源であることを示す。また、界面電子構造の制御による強誘電体光起電力の増強効果を提唱する。

【実験】PLD法によりSrRuO₃ (SRO) 電極およびBFO 薄膜を作製した。SrTiO₃(STO)(001)基板上に、SRO 下部電極を基板温度 $T_{\text{sub}} = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、酸素圧力 $P_{\text{O}_2} = 15\text{ mTorr}$ 、パルス周波数 1 Hz で製膜した。BFO薄膜を $T_{\text{sub}} = 690\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $P_{\text{O}_2} = 20\text{ mTorr}$ 、パルス周波数 7 Hz において製膜した。さらに、SRO上部電極を製膜した。得られたSRO/BFO/SROキャパシタに $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1h) の大気アニールを施した。分極特性 (P - E)、リーク電流特性 (J - E)、光起電力特性を $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ で評価した (分極 P および電界 E は上向き方向を“+”, 下向きを“-”と定義)。下部SRO/BFO界面に偏在した酸素空孔 ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) をBFO中へ拡散させるために、BFOの P を下向きに分極処理した後に、 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (30 min) で熱処理し (図1) ^[3]、 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 拡散の効果を調べた。

【結果及び考察】 P - E 特性において、 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 拡散処理前の薄膜は、 $-E$ で大きな J の影響を受けた分極ヒステリシスを示した。 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 拡散処理により、矩形性の良い分極ヒステリシスが得られた (残留分極値 $P_r = 84\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$)。 J - E 結果において、 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 拡散処理の有無にかかわらず、 E と P が逆方向の場合に比べ、同方向の場合において、大きな J を示した。この結果は、キャパシタが、強誘電分極の反転により極性が制御可能な整流作用を有することを示している。この整流作用はSRO/BFO界面に形成されたショットキー障壁が、BFOの分極により変調されることに由来する。さらに、 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 拡散処理前の薄膜では、順バイアス、逆バイアスのいずれの条件下でも、 $-P$ 状態が $+P$ 状態よりも高い J を示す傾向が得られた。一方、 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 拡散処理後の薄膜では、 $-P$ 状態と $+P$ 状態での J は同程度であった。この結果から、BFOの強誘電分極に加え、下部SRO/BFO界面に偏在した $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ が、界面バンド構造に影響を及ぼしていることが示された。様々な酸化状態を持つ試料の J - E 特性を評価した結果、主キャリアはホール (p 型) であることが示された。界面に偏在した $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ は、ショットキー障壁を高める効果がある [図2(a), (b)]。 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 拡散処理後は、 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ の偏在によるショットキー障壁の変調効果が緩和され、分極反転前後で対称なバンドベンディングが生じる [図2(c), (d)]。面直方向への光起電力測定においては、いずれの試料、分極状態においても、 P と逆方向の起電力が発生した。また、 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 拡散処理前の薄膜 ($-P$) において、最も大きな短絡電流密度 $J_{\text{sc}} = 35\text{ mA}/\text{cm}^2$ が得られた (開放電圧 V_{oc} は 0.53 V)。観測された光起電力は、SRO/BFO界面空乏層での光電荷分離が起源であることが明らかになった。界面電子構造の制御により、強誘電体キャパシタの光起電力特性の増強が可能であることが示された。

【参考文献】 [1]C. Wang et al., *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 192901 (2011) [2]Y. Ukai et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 09LE10 (2012) [3]D. Lee et al., *Phys. Rev. B*, **84**, 125305 (2011)

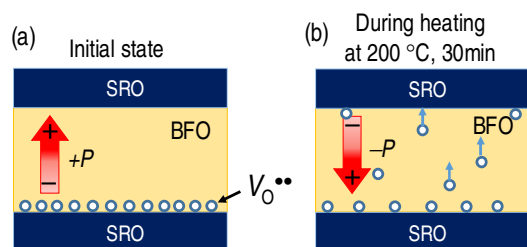


Fig. 1. Schematic picture of the $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ diffusion : (a) the initial and (b) intermediate states.

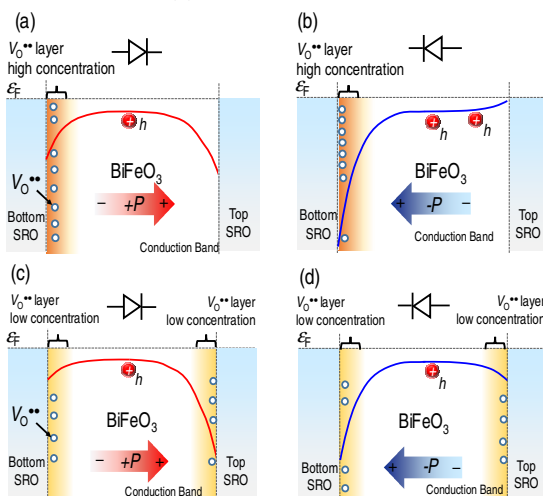


Fig. 2. Schematic illustrations of the band bending in the BFO capacitors: (a) $+P$ state before the $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ diffusion treatment, (b) $-P$ state before the treatment, (c) $+P$ state after the treatment, (d) $-P$ state after the treatment.