

可視光起電力効果を増強する強誘電体の材料設計 — Mn 価数評価による欠陥化学の構築 —

Design of Ferroelectric Materials for Enhancing Photovoltaic Effect — Defect Chemistry based on the Valence State Analysis of Mn —

野口祐二^a, 犬塚 淳^a, 山中 恵介^b
Yuji Noguchi^a, Atsushi Inuzuka^a, Keisuke Yamanaka

^a 東京大学大学院工学系研究科, ^b 立命館大学 SR センター

^a School of Engineering, The University of Tokyo, ^b The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: ynoguchi@fmat.t.u-tokyo.ac.jp

Mn を高濃度ドーピングしたニオブ酸リチウム[Mn (20%)-doped LiNbO₃ (Mn-LN)]のエピタキシャル薄膜をパルスレーザー堆積法により作製し、350 °C の酸素分圧(P_{O_2})アニールにより Mn の価数を制御して、光起電力特性を評価した。As-deposited 薄膜と比べ、低 P_{O_2} でアニールした薄膜は、顕著に大きい光起電力効果を示した。X 線吸収端近傍構造解析の結果、アニール時 P_{O_2} の低下に伴い、Mn の平均価数が低下した。第一原理計算による電子状態解析と Mn 価数評価により、還元処理した薄膜において観測された大きな光起電力は、 $Mn^{III}_{Nb} / Mn^{II}_{Nb}$ に由来する電子占有欠陥準位に由来することが明らかになった。

Single-phase Mn (20%)-doped LiNbO₃ (Mn-LN) thin films were prepared by the pulsed-laser deposition method. Valence state of Mn was controlled by subsequent annealing at 350°C at various oxygen pressures (P_{O_2}). The films annealed in the low P_{O_2} range show a markedly enhanced photovoltaic(PV) response under visible light irradiation. X-ray absorption near-edge structure analyses combined with DFT calculations enable us to conclude that the electron-occupied gap states derived from $Mn^{III}_{Nb} / Mn^{II}_{Nb}$ produced by the reduction treatment is the origin of visible-light absorption and the resultant enhanced PV response.

Keywords: ferroelectric, photovoltaic, Mn L-XANES, defect

背景と研究目的

強誘電体は、分極ヒステリシスや圧電性に加えて、特有の光起電力効果[1-3]を示すことが知られている。また、近年、強弾性ドメイン壁を導入した薄膜で、20 V もの大きな開放電圧が得られることが報告され、半導体太陽電池のバンドギャップ限界を打破する光電変換デバイスが、強誘電体を利用して構築できることが示されている [4-6]。しかし、一般的な強誘電体のバンドギャップ (E_g) が 3-4 eV と大きいため、可視光照射下での光電流が小さいといった課題を抱えている。

本研究では、可視光照射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を確立することを目的とする。モデル材料として、ニオブ酸リチウム[LiNbO₃(LN: $E_g \sim 3.8$ eV)]を選択した。また、バンドギャップ内にエネルギー準位を作り、可視光吸収の活性中心として働く Mn をドーピング元素として選んだ。Mn を高濃度にドーピングすることにより不純物準位のバンドを形成し、可視光照射下での光電変換特性の向上を図った。Mn イオンの価数制御を狙って、様々な還元条件でアニール (350°C) した高濃度ドーピング Mn-LN 薄膜を作製し、特性を評価した。

DFT計算および光起電力特性評価結果

電子相関を取り入れたDFT計算 (LSDA+U法: $U-J = 4$ eV) により得られた電子状態密度を計算した。Nbサイトの Mn^{4+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} はいずれの価数状態でも欠陥準位を形成すること、 Mn^{3+} は電子半占有の欠陥準位を、 Mn^{2+} は電子占有の欠陥準位を形成することが示されている。Mn-LN薄膜のPV評価結果において、アニール時の酸素分圧 (P_{O_2}) が低くなるほど、短絡電流密度(J_{sc})は飛躍的に増大することが明らかになっている。低 P_{O_2} 雰囲気でのアニールによるMnイオンの還元がPV特性に重

要な役割を果たしていることが示唆されている。

Mn価数評価結果および考察

図1に製膜後 $\text{Mn}_{\text{Nb}}(20\%)\text{-LN}$ 薄膜の XANES スペクトルの全電子収量法(Total Electron Yield; TEY)、部分電子収量法(Partial Electron Yield; PEY)、部分蛍光収量法(Partial Fluorescence Yield; PFY)の三種類の測定の結果を示す。TEY は表面から数十 nm の情報が得られ、PEY は表面から数 nm の情報が得られ、PFY は表面から数百 nm の情報が得られる。図1から、これらの最表面および表面、バルクのスペクトル形状に大きな差は無く、それぞれの電子状態は全て同じであった。

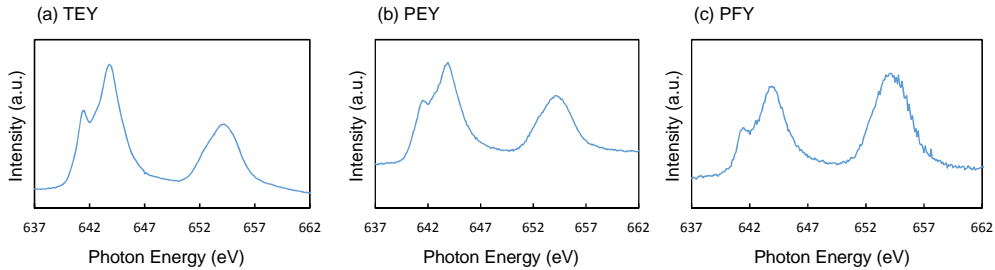


図1 製膜後の $\text{Mn}_{\text{Nb}}(20\%)\text{-LN}$ 薄膜の XANES スペクトル: (a) TEY によるスペクトル, (b) PEY によるスペクトル, (c) PFY によるスペクトル。

図2にアニール時 P_{O_2} の異なる $\text{Mn}_{\text{Nb}}(20\%)\text{-LN}$ 薄膜の規格化後の XANES スペクトルの TEY, PFY の二種類の測定の結果を示す。グラフの上 8 つのドットが Mn-LN 薄膜のスペクトルであり、下 3 つの曲線が Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} の標準試料 [Mn^{2+} : $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$, Mn^{3+} : LaMnO_3 , Mn^{4+} : $\text{H}(\text{NiCoMn})_{1/3}\text{O}_2$] のスペクトルとなる。TEY によるスペクトル形状から、 P_{O_2} が 10^{-5} atm までは Mn^{4+} を多く含み、 P_{O_2} が 10^{-7} atm より小さな強還元領域では、 Mn^{2+} を多く含むということが明らかになった。PFY によるスペクトル形状についても同様に、 P_{O_2} が 10^{-5} atm までにはっきりと見えた Mn^{4+} 由来のピークは P_{O_2} が 10^{-7} atm より小さな強還元領域では消失していることが分かる。

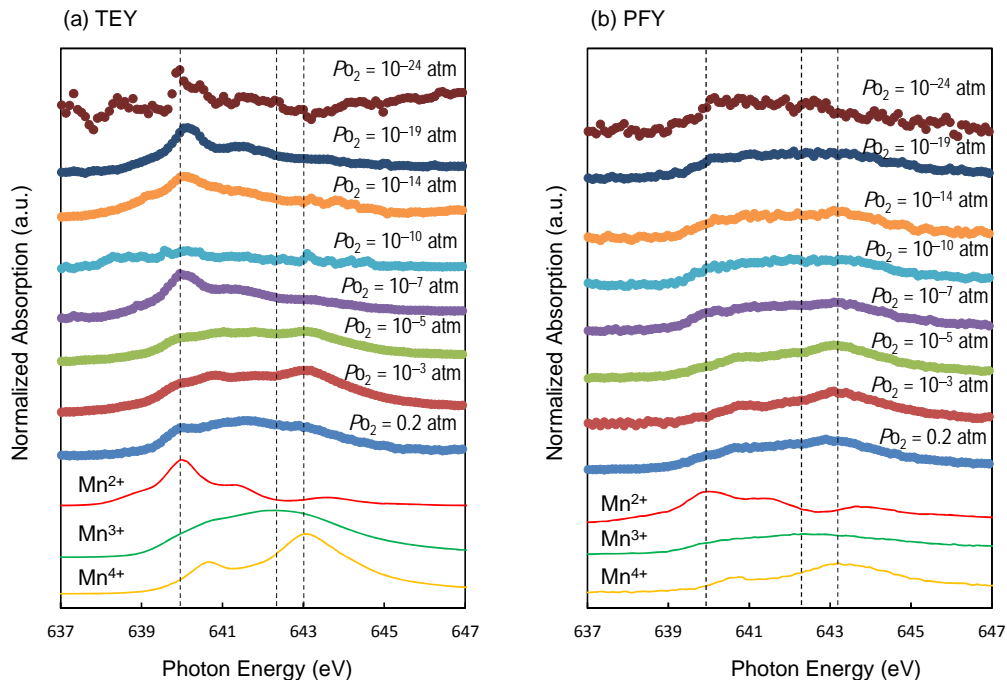


図2 アニール時 P_{O_2} の異なる $\text{Mn}_{\text{Nb}}(20\%)\text{-LN}$ 薄膜の規格化後の XANES スペクトル: (a) TEY によるスペクトル, (b) PFY によるスペクトル。

また、規格化後のスペクトルについて、標準試料のスペクトルを用いて線形結合フィッティングを行った。ピーク形状が比較的明瞭な TEY のスペクトルから解析を行ったが、特に P_{O_2} が 10^{-10} , 10^{-24}

atm のスペクトルは強度が小さく、解析が困難であったため、 P_{O_2} が 10^{-10} , 10^{-24} atm の解析は PFY のスペクトルを用いた。線形結合フィッティングの結果得られた Mn 価数割合は、 P_{O_2} が 10^{-10} , 10^{-24} atm の結果を除くと、 Mn^{4+} は還元に伴い減少し、逆に Mn^{2+} は還元に伴い増加することが分かった。特に、 Mn^{2+} は P_{O_2} が 10^{-7} atm 以下の領域で急激に増加した。以上より、低 P_{O_2} 下において還元アニールをすることで、Mn-LN 薄膜中の Mn 価数が還元されることが明らかとなった。

参考文献

- [1] 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] R. Inoue, Y. Noguchi et al., *Sci. Rep.* **5**, 14741 (2015).
- [5] H. Matsuo, Y. Noguchi et al., *Appl. Phys. Lett.* **108**, 032901 (2016).
- [6] H. Matsuo, Y. Noguchi et al., *Phys. Rev. B* **94**, 214111 (2016).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

・ Y. Noguchi, R. Inoue, Y. Kitanaka, M. Miyayama, “Giant Photovoltaic Effect of Ferroelectric Domain Walls in BiFeO₃ and BaTiO₃”, 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology including Glass & Optical Materials Division Meeting 2017 (PACRIM2017), PACRIM-S20-006-2017, Waikoloa, Hawaii, America, May 22, 2017.

・ Yuji Noguchi, Ryotaro Inoue, Yuuki Kitanaka, Masaru Miyayama, “Ferroelectric Photovoltaics Delivering Abnormally High Photovoltages”, The 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2017), F4-3, Fukui, Japan, June 20, 2017.