

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 25 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656381

研究課題名(和文)狭バンドギャップ強誘電体薄膜における光誘起電気物性発現メカニズムの解明

研究課題名(英文)Elucidation of mechanism on photo-induced electrical properties developing in narrow-bandgap ferroelectric material thin films

研究代表者

坂本 渉 (Sakamoto, Wataru)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授

研究者番号：50273264

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：狭バンドギャップ強誘電体薄膜を化学組成制御が容易な化学溶液プロセスにより作製し、可視光照射下での光誘起物性の解明を行った。光誘起電流の挙動から作製後の薄膜中での自己バイアス電界の存在を明らかにした。また、光誘起物性にはバンドギャップと強誘電特性が大きく影響し、抗電界以上の電界で分極処理することにより光電流および光起電力を分極方向に反転可能なことがわかった。さらなる特性向上のためには、貴金属微粒子との複合化が効果的であった。

研究成果の概要(英文)：Fabrication of narrow bandgap ferroelectric thin films was carried out by the chemical solution deposition process that chemical composition control was facile, and the elucidation of photo-induced electrical properties under the visible light irradiation was performed. The existence of the self-bias electric field in the film after the preparation was clarified by the behavior of the photo-induced electric current. In addition, photo-induced electrical properties were greatly influenced by bandgap and ferroelectric properties, the polarization direction could turn over the photo-induced current and photo voltage by poling treatment with applying an electric field more than a coercive field. For the further properties improvement, it was effective to prepare the composites with noble metal nanoparticles.

研究分野：無機材料科学

科研費の分科・細目：工学・無機材料物性

キーワード：強誘電特性 バンドギャップ 光誘起電流 光起電力 薄膜作製

1. 研究開始当初の背景

今日の各種センサ技術の進化に加えて、低消費電力の電子回路が開発されたことが原因となり、運動・光・熱エネルギーといった環境エネルギーを電力に変換する「エネルギーハーベスティング」技術(太陽電池などもこの中に含まれる)は大変注目され、この技術を用いた「永久に動作する装置」に関する研究開発が国内外で精力的に行われるようになった。

最近、通常の強誘電体酸化物よりも小さなバンドギャップ(可視光領域に吸収帯)を有するペロブスカイト型 BiFeO_3 強誘電体において光起電力および光誘起電流の発現およびその光学的性質が報告された。一方、研究代表者らは化学的手法により室温で良好な強誘電特性を示す BiFeO_3 系薄膜の作製に成功し、かつ光照射下で BiFeO_3 系薄膜から光電流が発生することも確認している。このような現象を実際に応用するためには、光誘起電流挙動の解析をもとに、光学的特性と電気的特性間の関係(特に、光と強誘電分極状態の相互作用)の解明および光応答特性の向上を達成することが重要であり、今後の更なる研究の発展に期待が持たれるようになった。

2. 研究の目的

本研究では、新しいタイプのエネルギーデバイス誕生の可能性を秘めた可視光領域の波長の光を吸収する狭バンドギャップペロブスカイト型強誘電体酸化物(BiFeO_3)を中心とした薄膜材料に関して、以下の内容を研究目的とした。

- (1) 光起電力(光電流)機能を効率よく発現させるための化学組成、結晶構造と欠陥構造の制御を目指す。
- (2) 望む物性発現の鍵を握る構成元素に関する局所構造(主に電子構造)解析と微構造評価、強誘電ドメイン構造に対応させた光誘起電流挙動の解析をもとに、光学的特性と電気的特性間の関係(特に、光と強誘電分極状態の相互作用)の解明および光応答特性の向上を達成する。
- (3) 本材料系薄膜の将来のエネルギーデバイス応用に向けた基礎的な探索を行う。

次世代薄膜型集積エネルギーデバイス実現への道を拓くことを念頭に置いて本研究の遂行を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、以下に示すような検討を行うことにより、 BiFeO_3 系酸化物強誘電体薄膜を将来のエネルギーデバイスへ応用するためのアプローチを行う。

- (1) 光誘起電流を利用した環境発電デバイスとしての応用に必要な特性を発現する狭バンドギャップ BiFeO_3 系材料設計および環境に優しい溶液を用いる化学的方法による薄膜作製条件の最適化を行う。

- (2) 作製した薄膜試料の光学的特性と強誘電ドメイン構造(分極状態)さらには結晶構造中の各構成元素(特に、機能発現の鍵を握る構成元素)の状態と格子中の欠陥構造などを正確に解析し、本研究で扱う材料薄膜の特徴的な光学的機能(光誘起物性)の発現メカニズムの解明を行い、光学バンドギャップなど光学的特性と様々な波長(エネルギー)の光照射下での電気的特性との間に働く関係(相互作用)の解明による制御因子と特性向上のための方策の提案・実証を行う。
- (3) 実際のエネルギーデバイス応用の可能性探索を達成することを目標とし、エネルギーハーベスター素子への応用へ向けた問題点の抽出と解決策の提案も行う。

4. 研究成果

目的化合物薄膜を得るための適切な出発金属-有機化合物原料の選択および溶液反応の制御により、均一かつ安定な薄膜作製用前駆体溶液の調製を可能とした。また、前駆体薄膜の加熱処理条件の最適化を行い、ペロブスカイト単相薄膜の作製条件を確立した。ここで、揮発性の主成分元素である Bi の化学組成に関しては、作製した $\text{BiFeO}_3(\text{BF})$ 薄膜のリーク電流測定結果をもとに仕込み組成における Bi 過剰組成を調整することで、試料の絶縁性を制御しつつ最適値を決定した。この過剰 Bi 成分により加熱処理時の Bi の損失を補償し、薄膜中の欠陥量を減少させることができたと考えられる。

一方、作製した BF 薄膜の光学的特性については、幅広い波長領域で光透過性の高い $\text{MgO}(100)$ 基板上に作製した薄膜に対して紫外・可視分光光度計による光透過特性を評価した。BF 薄膜は可視光域の光を吸収し、算出されたバンドギャップの値は約 2.1 eV となり、これは BF を間接遷移型半導体として見積もった報告値に近い値であることがわかった。本研究では、BF 薄膜の光誘起電流挙動について調べるために 100 W のキセノンランプを用いた可視光(400-700 nm)照射 on-off 状態での薄膜上部・下部電極間を短絡したときに流れる電流値(ゼロバイアス電界下)を測定した。この測定により図 1 に示すような光照射時に誘起される電流が再現性よく検出できた。さらに、照射光の波長による影響を調べるために、青色光(450 nm)、緑色光(530 nm)、赤色光(650 nm)など異なる波長の光を用いて同様の測定を行った。その結果、照射光の波長が短くなるにつれて光電流の値は増加した。このことは、照射光のエネルギーが大きいくほど光励起される電子のエネルギーが増加し、BF 薄膜のバンドギャップを超えやすくなるためであると考えられる。また、図 2 に示されるような電流-電圧特性における青色光照射の有無による違いから光起電力(開回路電圧)を求めたところ、約 0.36 V であることがわかった。

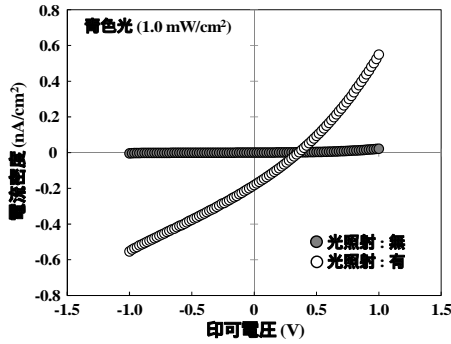


図2 BiFeO₃薄膜の電流密度 - 印可電圧曲線における青色光照射の有無による違い

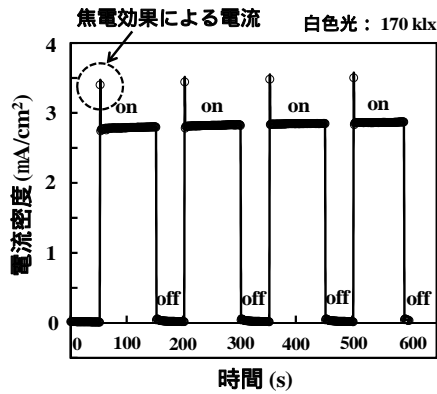


図1 光照射の有無によるBiFeO₃薄膜からのゼロバイアス下での光電流密度

ここでは、分極処理操作を行っていない多結晶薄膜で光電流が検出された。BiFeO₃系薄膜の可視光照射下での光誘起特性には、バンドギャップの値の他に作製後の薄膜中に存在する自己バイアス電界が大きく関係していること、かつその大きさと方向について暗条件・可視光照射条件下での薄膜の電流 - 電圧特性をもとに約 0.2 - 0.4 V の内部バイアスが存在していることを明らかにした。また、ここでの自己バイアス電界は、薄膜中の欠陥濃度（特に揮発性元素である Bi の欠損に伴って生じる酸素空孔の濃度）の不均一性（分布）が主たる発生原因であることが考えられる。

強誘電体化合物における光誘起電流や光起電力に関しては、分極処理（分極方向をそろえること）が重要である。BF 薄膜は強誘電体として抗電界が非常に大きいため室温域での分極処理は困難であることから、ペロブスカイト PbTiO₃ 強誘電体酸化物との固溶体化を検討した。BiFeO₃-PbTiO₃ (BF-PT)系薄膜とすることにより、図3に示すように強誘電体としての特性を維持しつつ抗電界を減少させることに成功し、ここで作製したBF-PT 薄膜から分極方位による光電流の方位制御が可能であることが見いだされた（図4を参照）。BiFeO₃系薄膜の分極状態の解析と光誘起特性との関係については、走査型プローブ顕微鏡を応用して外部バイアス電界を変化させたときの微小電流像と表面電位像の

撮像に成功し、その変化の挙動を可視化することができた。

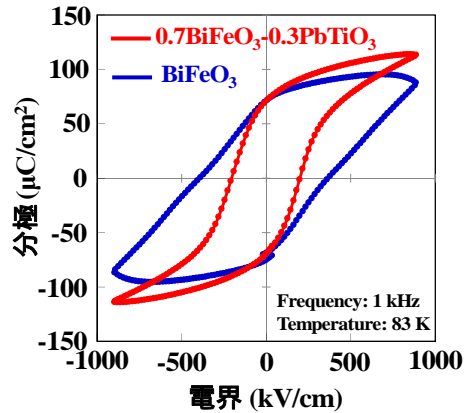


図3 低温で測定したBiFeO₃および0.7BiFeO₃-0.3PbTiO₃薄膜の分極 - 電界特性

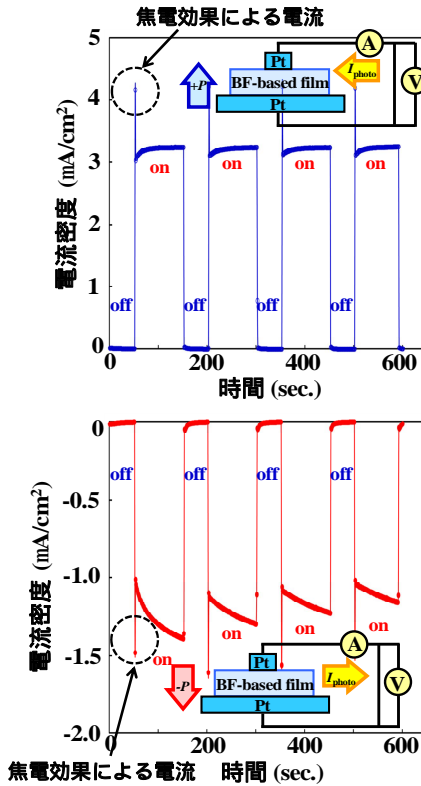


図4 分極方位により反転する0.7BiFeO₃-0.3PbTiO₃薄膜の光電流挙動

本研究ではBF 薄膜への他元素のドーパ（10 mol%以下）効果についても検討した。特にFe サイトへ Mn あるいは Bi サイトへ La をドーパした薄膜においてペロブスカイト単相への結晶化かつ電氣的特性の改善が見られた。Mn ドープ BF 薄膜では Mn のドーパ量増加に伴い光電流値（+ 光起電力値）が減少した。これは図5に示されるような薄膜中のキャリアをトラップして低減させる Mn（多価イオン）のアクセプター効果によるもの（+ 電極-薄膜界面の効果）と考えられる。薄膜中の金属陽イオンの価数が影響を及ぼす欠陥構造と

各特性との関係は、光電子分光分析により特に構成元素中の Fe イオンの価数について解析を行い、その価数変化 (Fe^{3+} と Fe^{2+})の挙動をもとに薄膜の電気絶縁特性と光誘起電流特性との関係を明らかにした。また、La ドープ BF 薄膜においても光電流はわずかに減少した。これは La のドープによって BF 結晶格子歪みが緩和され、化合物としての強誘電性がわずかに低下したためと考えられる。ここでの Mn あるいは La をドープした BF 系薄膜についてバンドギャップの値を算出したところ、いずれの薄膜も約 2.2 eV となりドープ無しの BF 薄膜と比較して大きな違いは見られなかった。

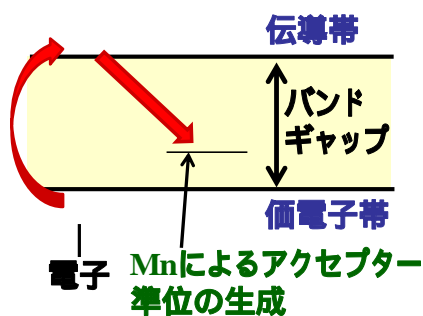


図5 BiFeO₃中の価電子帯から伝導帯に光励起された電子とMnドープにより生成したエネルギー準位との関係

さらに、BF 薄膜の光誘起される特性の向上を目指し、他元素ドープに対して Ag ナノ粒子の複合化に関する検討を行った。その結果、図6に示されるように Ag ナノ粒子/BF 薄膜において BF 薄膜よりも大きな光電流が検出された。ここでの光電流値は Ag ナノ粒子を複合化していない BF 薄膜の 6 倍以上の値であった。これは BF 薄膜中に導入された Ag ナノ粒子の表面プラズモン効果によるものと考えられ、光電流の増強に対する顕著な効果が見いだされた。Ag ナノ粒子の表面プラズモン効果の強度は、Ag ナノ粒子の粒径、粒子サイズ分布、粒子の形状、表面の酸化状態、BF との反応相などの影響を受けるため、これらの条件を精密に制御して BF 薄膜中に導入することで、BF の光誘起特性のさらなる向上が期待できる。

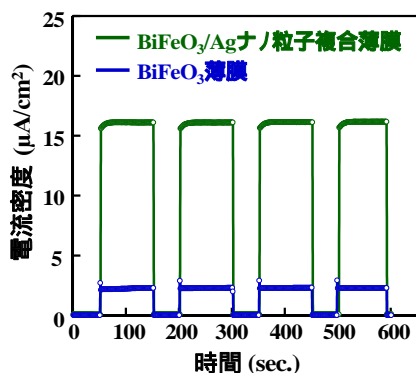


図6 BiFeO₃薄膜およびBiFeO₃/Agナノ粒子複合薄膜の光電流挙動

また、作製した薄膜のデバイス応用に向けた可能性探索については、BiFeO₃系薄膜が発生する光電流・光起電力は長時間（数時間）にわたって安定なこと、薄膜の微細加工には通常の半導体プロセスが適応可能なことを明らかにした。エネルギー（ハーベスティング）素子など BiFeO₃系薄膜のデバイス化を考えた場合、光照射下での応答速度については十分なものの、エネルギー密度が未だ低いため、ここで見いだされた貴金属ナノ粒子の複合化、薄膜中の欠陥濃度分布制御などによる改善の他に、結晶成長の方位を制御したエピタキシャル薄膜の作製による強誘電ドメイン構造制御、透明導電性酸化物との複合化など新規な複合構造の形成が今後の課題であることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

1. N. Makino, W. Sakamoto, K. Yoshida, M. Moriya, T. Yogo, "Photocurrent Properties of BiFeO₃ Thin Films Prepared by Chemical Solution Deposition", *Ferroelectrics*, 査読有, vol.453, pp.20-25 (2013). DOI: 10.1080/00150193.2013.842086

〔学会発表〕(計 11 件)

1. 片山 丈嗣, 守谷 誠, 坂本 涉, 余語 利信, 「化学溶液法によって合成した BiFeO₃/ITO 積層薄膜の光誘起電気特性」, 第 23 回日本 MRS 年次大会, 2013 年 12 月 9 日, 横浜情報文化センター (横浜市)
2. 吉田 健司, 守谷 誠, 坂本 涉, 余語 利信, 「化学溶液法により調製した Mn ドープ BiFeO₃ 薄膜の光電流特性」, 第 23 回日本 MRS 年次大会 2013 年 12 月 9 日, 横浜情報文化センター (横浜市)
3. 吉田 健司, 守谷 誠, 坂本 涉, 余語 利信, 「他元素ドープが BiFeO₃ 薄膜の電氣的・光学的特性に及ぼす影響」, 平成 25 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 2013 年 12 月 7 日, 名城大学 (名古屋市)
4. 片山 丈嗣, 守谷 誠, 坂本 涉, 余語 利信, 「化学溶液法による BiFeO₃/透明導電性酸化物積層薄膜の合成と評価」, 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム, 2013 年 9 月 4 日, 信州大学 (長野市)
5. 吉田 健司, 守谷 誠, 坂本 涉, 余語 利信, 「Mn ドープ BiFeO₃ 薄膜の電氣的・光学的特」, 日本セラミックス協会第 46 回東海若手セラミスト懇話会 2013 年夏期セミナー, 2013 年 6 月 20 日, ホテル犬山館 (犬山市)
6. W. Sakamoto, N. Makino, K. Yoshida, M. Moriya and T. Yogo, "Synthesis and Photo-Induced Electrical Properties of Bismuth Ferrite-Based Thin Films", The 10th Pacific Rim Conference on

- Ceramic and Glass Technology (PacRim10-2013), June 4 (2013), San Diego (U.S.A.)
7. 牧野 成道, 守谷 誠, 坂本 涉, 余語 利信, 「BiFeO₃系薄膜における電気的および光学的特性」, 第51回セラミックス基礎科学討論会, 2013年1月9日, 仙台国際センター(仙台市)
 8. W. Sakamoto, K. Yoshida, N. Makino, M. Moriya, T. Yogo, “Electrical and Optical Properties of Mn-doped BiFeO₃ Thin Films Synthesized by Chemical Solution Deposition”, The 8th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-8), December 11 (2012), Pattaya (Thailand)
 9. 吉田 健司, 守谷 誠, 坂本 涉, 余語 利信, 「化学溶液法による Bi(Fe,Mn)O₃ 薄膜の作製と電気的・光学的特性」, 日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム, 2012年9月19日, 名古屋大学(名古屋市)
 10. 坂本 涉, 「マルチフェロイック酸化物の材料設計と強磁性強誘電体薄膜作製へのアプローチ」, 日本セラミックス協会 東海支部 第44回東海若手セラミスト懇話会 2012年夏期セミナー, 2012年6月28日, ウェルシーズン浜名湖(浜松市)
 11. 坂本 涉, 「機能性酸化物材料のケミカルプロセスによる合成と特性評価 - 強誘電体薄膜を中心に - 」, 平成24年度応用物理学会北陸・信越支部講演会, 2012年6月6日, 金沢大学(金沢市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂本 涉 (SAKAMOTO, Wataru)
名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授
研究者番号: 5027326

(3) 連携研究者

余語 利信 (YOGO, Toshinobu)
名古屋大学・エコトピア科学研究所・教授
研究者番号: 00135310