

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24740202

研究課題名(和文) 強誘電性半導体の分極電場に駆動された光キャリアダイナミクスと光起電力効果の解明

研究課題名(英文) Photovoltaic effects and photocarrier dynamics driven by depolarization field in ferroelectric semiconductors

研究代表者

山田 泰裕 (Yamada, Yasuhiro)

京都大学・化学研究所・特定准教授

研究者番号：50532636

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：強誘電体は外部電場がない場合でもマクロな分極を有しており、分極電場によって光キャリアが分離・輸送されることで光起電力が生じる。本研究では、強誘電性と半導体性を併せ持つ「強誘電性半導体」の光電特性を解明することを目的とし、時間分解レーザー分光を用いて強誘電性半導体において分極電場に駆動される光キャリアダイナミクスの研究を行った。本研究では過渡吸収測定、時間分解光伝導測定を用い、巨大光起電力が報告された強誘電体BiFeO₃薄膜を研究対象とした。BiFeO₃薄膜では、トラップに捕獲された光キャリアが再励起されることによって実効的に長寿命となり、これが高い光起電力効果と関係していることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Ferroelectric materials possess macroscopic polarization without external field. The spontaneous polarization in ferroelectrics causes bulk-photovoltaic effects: charge separation of photo excited carriers occurs due to depolarization field, which results in photovoltage along the spontaneous polarization. In this study, the photocarrier recombination and relaxation dynamics in ferroelectric semiconductor BiFeO₃ thin films by means of time-resolved transient absorption and photocurrent spectroscopy. This study revealed that photocarriers are trapped into shallow impurity state and the trapped carriers have long lifetimes. The long-lived carriers are related to the large photovoltage in BiFeO₃ thin films.

研究分野：光物性

科研費の分科・細目：物性

キーワード：強誘電体 光起電力 時間分解分光 光電流

1. 研究開始当初の背景

強誘電性とは結晶中のダイポールが自発的に整列した状態であり、外部電場が印加されていなくてもマクロな分極が存在する。これまで強誘電体は、基礎物理・デバイス応用の両面における重要性から盛んに研究が行われてきたが、これらの研究では強誘電体を「絶縁体」と見做し、その誘電性にのみ着目してきた。しかし、多くの強誘電体はワイドギャップ半導体と見做すこともできる。このような「強誘電性半導体」は、キャリアと分極の相互作用によって、既存の半導体にはないユニークな性質を示すことが知られていた。

強誘電体中には自発分極があり、外部電場が印加されていない状態でも分極電場が存在する。強誘電体中の分極電場は典型的な半導体 pn 接合の界面電場 (~1MV/cm) に匹敵する。強誘電体中に照射によってキャリアが励起されると、電子と正孔は分極電場によって分離され、光起電力が生じる。このような光起電力効果は、原理的に全ての強誘電体で現れ、BaTiO₃、LiNbO₃、SbSI など実際に報告されている。さらに最近では、ナノスケールの強誘電ドメイン構造を有する BiFeO₃ 薄膜においてドメイン構造を制御することで[図 1(b)]、バンドギャップエネルギーより遥かに高い巨大な光起電力が生じることが報告され、注目を集めた[S. Y. Yang et al., Nature Nanotech. 5, 143 (2010).]。

このような強誘電体の光起電力効果は 1960-1970 年代には知られていたが、バルク結晶では光電変換の量子効率が低いことから注目されなかった。しかし、強誘電ナノドメインでの巨大光起電力効果は、強誘電体での高効率光電変換(強誘電体太陽電池)実現の可能性を示唆しており、巨大光起電力効果の解明が求められていた。そのためには、内部電場によって駆動される光キャリアのダイナミクスや強誘電ドメイン構造による影響を明らかにする必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、レーザー分光を用いた時間分解測定によって、強誘電性半導体の分極電場に駆動される光キャリアダイナミクスを明らかにし、光起電力効果のメカニズムを解明することを目的とした。特に強誘電ドメイン構造と光キャリアダイナミクスや光起電力効果の関係を明らかにし、巨大光起電力効果の発生メカニズムの解明および制御方法を確立することを目指した。

3. 研究の方法

本研究では、ドメイン構造や光キャリア特性の異なる複数の強誘電体薄膜試料を対象とし、基礎的な電気・光学特性評価、フェムト秒レーザーを用いた時間分解分光による光キャリアダイナミクスの研究を組み合わせ研究を進めた。特に、時間分解光伝導測

定と、白色ポンププローブ法によるフェムト秒過渡吸収分光により光キャリアの再結合・緩和ダイナミクスを研究した。また、これらの測定を異なる基板 (SrTiO₃, DyScO₃) 上に作製した強誘電体 BiFeO₃ 薄膜に対して行った。基板が異なることで強誘電ナノドメイン構造に違いが現れるとされており、それらの比較によって、ドメイン構造に対する光起電力効果の影響を評価できると期待される。

4. 研究成果

初めに、BiFeO₃ 薄膜試料のバンドギャップエネルギーを決定するため、光吸収スペクトルおよび光電流スペクトルを測定した。BiFeO₃ には多数の不純物や欠陥が存在し、それらがエネルギー準位を形成するためバンド端が不明瞭となる。このため、光吸収スペクトルからバンドギャップを見積ることは困難であった。実際、これまでに光吸収スペクトルから見積もられたバンドギャップエネルギーの報告はいくつかあるが、その値には大きなばらつきがある。一方で、不純物準位に励起された電子は光電流には寄与できないため、光電流スペクトルの立ち上がりは、バンド端の吸収を正しく反映していると考えられる。光電流スペクトルの Tauc プロットから、BiFeO₃ 薄膜のバンドギャップを 2.3 eV と見積もった。

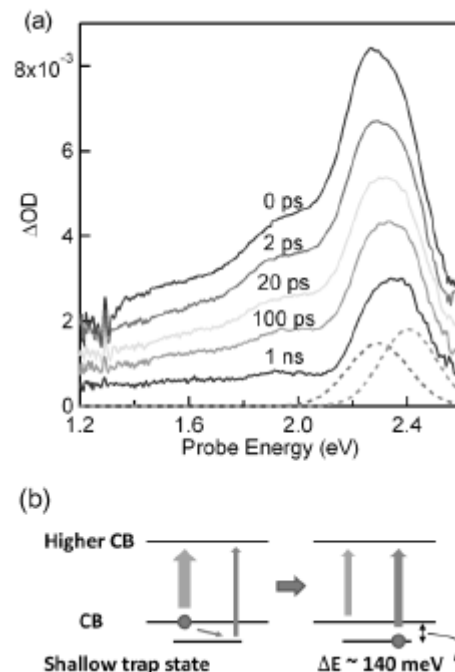


図 1 (a) 過渡吸収スペクトルの時間変化。(b) 励起直後および電子が浅いトラップ準位に緩和した後のエネルギー準位と過渡吸収の模式図。

白色ポンプ-プローブ法によって得た過渡

吸収スペクトルは、2.3eV 付近にブロードなピークを持つ (図 1(a)参照)。このピークはフォトブリーチングではなく、誘導吸収であった。このことは、光励起された電子(正孔)がさらに高エネルギー状態へ遷移したことを意味している。理論計算によれば、BiFeO₃の伝導帯は2つのバンドからなり、最低の伝導帯準位から高エネルギーの伝導帯準位へ光学遷移できる。このことから、このピークは、伝導帯の底からより高エネルギーの伝導帯への遷移に対応していると考えられる (図 1 (b) 参照)。

また、時間の経過とともにスペクトル形状の変化が観測された。これは、ピークのスペクトルが、上で述べた遷移と、伝導帯の下の浅い準位から高次の伝導帯の遷移の重ね合わせになっていることを示している。キャリアが伝導帯の底から浅いトラップ準位に捕えられることで、トラップ準位から高エネルギーの伝導帯への遷移の割合が増加することに対応している。ピークを2つのガウス関数でフィッティングすることで伝導帯の底と浅いトラップ準位のエネルギー差 ΔE を140 meV と評価した。

さらに、過渡吸収ダイナミクスを 2.3 eV 付近でモニターした。強励起下では過渡吸収ダイナミクスは励起密度に依存し、励起密度の増加と共にオージェ再結合に起因する早い減衰成分の増強が観測された。オージェ過程の起こらない弱励起下では、指数関数フィッティングすることにより、800 ps の寿命を得た。さらに、より長い時間領域での過渡吸収ダイナミクスの測定から、170ns の寿命と1 μ s より長い寿命を得た。これらはそれぞれ、浅いトラップ準位、より深い準位での電子の寿命に対応していると考えられる。

より詳細にキャリア再結合過程を明らかにするために、時間分解光電流ダイナミクスの測定を行った。その結果、時間分解能(6ns)以下の早い緩和成分と200 ns の寿命を持つ緩和成分が得られた。6 ns 以下の速い成分は自由キャリアがトラップに捕えられる時間に対応している。200 ns の長寿命成分は、過渡吸収ダイナミクスから得られた時定数とほぼ一致するため、同じ起源によるものであると考えられる。また、浅いトラップ準位のエネルギーを同定するために時間積分光電流の温度依存性を測定した。アレニウスの式から活性化エネルギーを求めたところ、活性化エネルギーとして120meV を得た。この値は過渡吸収スペクトルの時間変化から求めた値とよく一致している。光電流で200ns の長寿命成分が得られたことは、浅いトラップ準位に捉えられたキャリアが熱的に再励起され、再び伝導に寄与できることを示唆している。この長寿命のトラップ準位中のキャリアが、BiFeO₃の強誘電性と組み合わせることで、様々な光誘起現象を引き起こすのに重要な役割を果たしている結論した。

以上のように、過渡吸収測定、時間分解光伝導測定により異なる基板 (SrTiO₃, DyScO₃) 上に作製した強誘電体 BiFeO₃ 薄膜の光キャリア再結合・緩和ダイナミクスの全体像を明らかにした。白色過渡吸収分光から、光励起直後からバンドギャップエネルギー近くに過渡吸収帯が現れ、これは光励起された電子がより高い伝導帯に励起されることによって生じる。この吸収帯の時間変化をプローブすることで、光励起電子の寿命を決定することができた。BiFeO₃ 薄膜は数ピコ秒の速い緩和過程に加えて、マイクロ秒に及ぶ長寿命成分があることが分かった。この結果を踏まえ、BiFeO₃ 薄膜における光起電力効果が、トラップに捕獲された光キャリアが再励起されることによって実効的に長寿命となることと関係していることを明らかにした。また、光キャリアダイナミクスや光学特性については、基板の違いによる顕著な変化は観測されなかった。本研究の成果は論文に纏め、論文誌に掲載された他、国際・国内学会においても本研究成果の発表を行った。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Y. Yamada, H. K. Sato, Y. Hikita, H. Y. Hwang, and Y. Kanemitsu, Spatial density profile of electrons near the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface revealed by time-resolved photoluminescence spectroscopy, Appl. Phys. Lett. 104, 151907 (4 pages) (2014) 査読有.
DOI:http://dx.doi.org/10.1063/1.4872171.
- ② Y. Yamada, H. K. Sato, Y. Hikita, H. Y. Hwang, and Y. Kanemitsu, Photocarrer recombination and localization dynamics of LaAlO₃/SrTiO₃ heterostructures, Proc. SPIE 8987, 898710 (7 pages) (2014). 査読有.
DOI:10.1117/12.2038785.
- ③ Y. Yamada, T. Nakamura, S. Yasui, H. Funakubo, and Y. Kanemitsu, Measurement of transient photoabsorption and photocurrent of BiFeO₃ thin films: Evidence for long-lived trapped photocarriers, Phys. Rev. B 89, 035133 (5 pages) (2014) 査読有.
DOI:10.1103/PhysRevB.89.035133.
- ④ Y. Yamada, H. K. Sato, Y. Hikita, H. Y. Hwang, and Y. Kanemitsu, Measurement of the Femtosecond Optical Absorption of LaAlO₃/SrTiO₃ Heterostructures: Evidence for an Extremely Slow Electron Relaxation at the Interface,

Phys. Rev. Lett. 111, 047403 (5 pages)
(2013). 査読有.
DOI:10.1103/PhysRevLett.111.047403.

[学会発表] (計 6 件)

- ①第 24 回光物性研究会 (大阪市立大学, 2013/12/13-14), 強誘電体 BiFeO_3 における長寿命伝導キャリアの観測, 中村 透, 山田泰裕, 安井伸太郎, 舟窪浩, 金光義彦.
- ②The 18th International Conference on Electron Dynamics in Semiconductors, Optoelectronics and Nanostructures (EDISON 18) (Shimane, Japan, 2013/7/22-26), Dynamics of photogenerated carriers in ferroelectric BiFeO_3 thin films, T. Nakamura, Y. Yamada, S. Yasui, H. Funakubo, and Y. Kanemitsu.
- ③2013 JSAP-MRS Joint Symposia (Kyoto, Japan, 2013/9/16-20), Ultrafast Photoresponses in Ferroelectric BiFeO_3 Thin Films, T. Nakamura, Y. Yamada, S. Yasui, H. Funakubo, and Y. Kanemitsu.
- ④2013 年第 60 回応用物理学会春季学術講演会 (神奈川工科大学, 2013/3/27-30), 白色ポンプ・プローブ法による BiFeO_3 薄膜の過渡吸収ダイナミクス, 中村 透, 山田泰裕, 安井伸太郎, 舟窪 浩, 金光義彦.
- ⑤第 23 回光物性研究会 (大阪市立大学, 2012/12/07-08), 過渡吸収分光による強誘電体 BiFeO_3 の光キャリアダイナミクス, 中村 透, 山田泰裕, 安井伸太郎, 舟窪浩, 金光義彦.
- ⑥日本物理学会 2012 年秋季大会 (横浜国立大学, 2012/09/18-21), 過渡吸収分光による強誘電体 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 薄膜の光キャリアダイナミクス, 中村 透, 山田泰裕, 安井伸太郎, 舟窪 浩, 金光義彦.

[その他]

ホームページ等

<http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~opt-nano/NIP/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 泰裕 (YAMADA, Yasuhiro)

京都大学化学研究所・特定准教授

研究者番号: 50532636