

表面光起電力効果による永続的誘電分極ドメインの形成

[1] 組織

代表者：北浦 守

(山形大学理学部)

対応者：原 和彦

(静岡大学電子工学研究所)

分担者：東 純平

(佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター)

[2] 研究経過

物質表面に表面準位が形成される時、表面とバルクの間において電荷移動が生ずる。その結果として、表面準位には強い折れ曲がり (バンドベンディング) が生じる。光励起してキャリアを作ると、その拡散速度の違いによって表面と内部に起電力差が生じ、バンドベンディングの大きさが過渡的に変化する。この現象は表面光起電力 (SPV) 効果と呼ばれ、半導体を始めとして多くの物質で観測される。一方、物質中に光励起キャリアを捕獲するような局在中心が存在する場合には、マクロな電気分極が長時間にわたって維持されると期待されるため、表面近傍には永続的誘電分極が形成されると予想される。本研究では、セリウムイオンを添加した GAGG ($\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$) 多結晶膜において永続的誘電分極の形成に関する知見を得ることを目的として SPV 分光を行った。

実験試料を作製するために、まず GAGG 結晶と Ce:GAGG 結晶を遊星ボールミルで粉碎して得た粒径 50nm の微粒子をオレイン酸でコートしてトルエン中に分散させた懸濁液を作製した。これを低抵抗シリコン基板上にスピコートして乾燥し 400°C で有機物を分解除去した。この一連の作業を膜の厚さが約 500nm になるように数回にわたって繰り返した。粒子間の結合を促すためにアルゴン雰囲気中 1000°C で焼成した。SPV 実験は九州シンクロトロン光研究センターの BL13 ビームラインで行った。実験を始める前にスパッタリングと高温アニーリングを施した。この作業は清浄表面を得ることに加えて膜厚を薄くして導電性を良くするために行った。SPV 実験では波長可変レーザーからの第二高調波を照射して価電子帯近傍の紫外光電子分光スペクトルを測定した。レーザー光は 2.5eV から 3.6eV のエネルギー範囲で変えて、放射光の波長は 110eV で固定した。レーザー光のパワーは 100 μW に設定した。レーザーと放射光の同期は取らなかった。

SPV 効果のしきい値エネルギーと SPV 効果の符号を実験から決定した。

[3] 成果

(3-1) 研究成果

レーザー光を照射すると光電子スペクトルに現れるピークはすべて高エネルギー側にシフトした。光電子ピークのシフトはすべてのピークで同じ値を示した。この事実は観測されたピークシフトがチャージアップや空間電荷効果によらないことを示す。また、スペクトル形状には変化が見られないので、光化学反応によるとも思えない。従って、このピークシフトは SPV 効果 (SPV シフト) によると考えられる。

SPV シフトが明確に生ずるしきい値エネルギーは約 3.02eV であった。この結果が正しいかどうかを調べるために、輝尽発光の励起スペクトルを測定した。その結果、輝尽発光もまた 3.02eV から高エネルギー側に掛けて強められることが判明した。SPV 効果や輝尽発光が生じるには電荷分離が起こる必要がある。三価セリウムイオンの 4f-5d 遷移はイオン内遷移であるため電荷分離が起こりにくい。三価セリウムイオンの 4f 準位から母体 GAGG の伝導帯への遷移は電荷移動を伴う。従って、SPV 効果や輝尽発光に対するしきい値エネルギーは三価セリウムイオンの 4f 準位から伝導帯底部への電荷移動遷移に起因すると考えられる。一方、三価セリウムを含まない GAGG でも SPV は観測される。孤立した酸素空格子が電子を捕獲して安定化しており、その電子をレーザー光で励起したためである。

SPV シフトが生ずる場合、分離した電荷の一方が表面あるいはバルク内部へと移動する。この場合には一種の誘電分極が表面近傍において生ずる。GAGG や Ce:GAGG で観測される SPV シフトはレーザーと放射光の同期を取らなくても典型的な半導体よりも大きい。これはおそらく表面へと移動した励起電子が表面近傍のトラップによって捕獲されるためと思われ、比較的長い時間の間、誘電分極ドメインが持続する事を示唆する。その時間スケールを明らかにするには、同期下での実験が必用である。

GAGG および Ce:GAGG における SPV シフトはいずれも正であった。この結果は、GAGG および Ce:GAGG の多数キャリアがホールであることを示す。すなわち、GAGG および Ce:GAGG の極性は p 型である。GAGG と同じ電子構造を持つ YAG の点

欠陥の電子状態はChenらによって調べられている。彼らはアニオン空格子とカチオン空格子を導入した場合、前者の欠陥準位は禁制帯中央部に、後者の欠陥準位は価電子帯直上に、形成されることを示した。カチオン空格子はいわゆるアクセプター様準位を形成し、容易にホールを価電子帯に供給できる。アニオン空格子は深い準位を形成するため容易に伝導帯に電子を供給できない。その結果、GAGGやCe:GAGGではホールが多数キャリアとして振る舞うため、p型となると考えられる。

(3-2) 波及効果と発展性など

このプロジェクトでは、GAGGとCe:GAGGではカチオン空格子が結晶育成時に作られることを立証した。これは、特性低下を引き起こす酸素空格子が結晶育成時に作られるカチオン空格子の電荷補償体の役割を担うことを世界に先駆けて見出した。このことから、Ce:GAGGシンチレータ結晶の高品質化にはカチオンを抑制することが必要不可欠であることを指摘することができた。また、マグネシウム共ドーパの効果はカチオン空格子を抑える働きがあることを我々は見出し、速報論文として研究成果をいち早く公表してきた。このプロジェクトを通じて異分野の研究者との知り合うことができ、共同研究に発展した。陽電子消滅寿命スペクトルを詳細に解析して、マグネシウムイオンを共ドーパすると、カチオン空格子の濃度が減少し、そのサイズもまた小さくなることを見出した。その成果を論文として公表するために準備を進めている。

このプロジェクトでは、SPV効果による大きなピークシフトを観測した。そのシフト量は約3eVにもおおよび大きな起電力を生ずることを示す。SPV効果による発電は新しい概念ではないが、pn接合を利用することなく大きな起電力を観測したのはこのプロジェクト意外に見当たらない。今後は、より大きな起電力を生み出す表面・界面を見出すとともに、その構造特異性を真似ることで全く新しい発想の光起電力素子の開発にも取り組みたい。また、SPVで観測された表面近傍での誘電分極の存在はマイクロ波領域における吸収としても観測できると期待される。これを検出するための実験装置を現在は開発中である。

[4] 成果資料

(1) M. Kitaura, K. Kamada, S. Kurosawa, J. Azuma, A. Ohnishi, A. Yamaji, K. Hara: Appl. Phys. Express 9, 072602 (2016).

(2) 北浦, 東, 鎌田, 石崎, 大西, 原: 第63回応用物理学会秋季講演会, 13a-A35-5.

(3) 北浦: 第53回東海セラミスト懇話会(依頼講演).

(4) 北浦, 東, 石崎, 鎌田, 黒澤, 大西, 原: 若手研究者のための機能性材料シンポジウム 2016, p-12.

(5) 稲葉, 北浦, 鎌田, 黒澤, 大西, 原: 第11回日本フラックス成長研究会, 1P03 (優秀ポスター受賞).

(6) 北浦, 佐藤, 鎌田, 黒澤, 大西, 原: 第64回応用物理学会春季講演会, 15p-411-4.

出張報告

氏名： 北浦 守

所属： 山形大学 理学部

期間： 平成28年8月10日-11日

用務先： 静岡大学電子工学研究所

用務内容： 共同研究の打合せおよび試料評価の準備・実施

主たる対応者： 原 和彦