

# 強誘電体の 光起電力効果

—BiFeO<sub>3</sub> 薄膜を例に—

Photovoltaic Effects in Ferroelectrics —A Case for BiFeO<sub>3</sub> Thin Films—

**Key-words** : Ferroelectric, Photovoltaic, Domain wall, Open-circuit voltage, Short-circuit current

野口 祐二

Yuji NOGUCHI (The University of Tokyo)

## 1. はじめに

光を照射すると起電力が発生する現象を光起電力効果 (PV 効果) と呼ぶ。太陽電池に应用されている半導体 p-n 接合<sup>1)~3)</sup> では、大きな光電流は取り出せるものの、原理的にその開放端電圧  $V_{oc}$  は材料のバンドギャップ ( $E_g$ ) の制約を受け、Si 系 ( $E_g = 1.1\text{eV}$ ) では 1V 程度である。一方、強誘電体が示す PV 効果は、材料の  $E_g$  を遙かに超える高電圧を発生できることから<sup>4)</sup>、高電圧用光電変換デバイスへの応用を見据えた研究開発が、近年盛んに行われている<sup>5)~8)</sup>。

強誘電体の PV 効果は、1970 年代の BaTiO<sub>3</sub> 単結晶<sup>9),10)</sup> での報告を契機に、さまざまな材料系で研究が進められてきた。LiNbO<sub>3</sub> 系では、レーザー照射により 1000V を超える光電圧が得られること<sup>4)</sup>、BiFeO<sub>3</sub> 薄膜でドメイン壁 (domain wall: DW) の密度により  $V_{oc}$  が制御できることが報告され<sup>5),6)</sup>、実験的・理論的研究が活発化している。強誘電体をはじめとする空間反転対称性が破れた結晶で生じるバルク PV 効果の起源として、量子力学的シフト電流<sup>11)~15)</sup> やホットキャリアによる Ballistic 電流<sup>16),17)</sup> が提案されている。

本稿では、強誘電体の中でも比較的小さな  $E_g$  をもち、磁性強誘電体<sup>18)~20)</sup> としても注目されている鉄酸ビスマス BiFeO<sub>3</sub> ( $E_g = 2.7\text{eV}$ <sup>21),22)</sup>) のエピタキシャル薄膜を例に、PV 特性に影響を与える強誘電体/電極界面効果、バルク PV 効果、およびドメイン壁 PV (DW-PV) 効果について概説する。特に、薄膜キャパシタでは電極界面効果が支配的であること<sup>23),24)</sup>、バルク光起電力効果は群論により記述できること<sup>7),8),16),25)</sup>、および DW が巨大な光電変換場として機能すること<sup>7),22)</sup> について述べる。なお、バンドギャップ狭窄<sup>26)~29)</sup> や Gap-state engineering<sup>8)</sup> により、可視光での起電力を増強する研究が活発化しているが、ここでは割愛する。

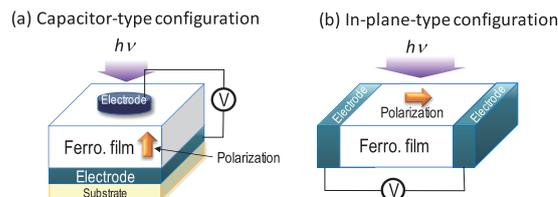


図1 光起電力 (PV) 効果を測定するための強誘電体と電極の配置。

表1 キャパシタ配置と in-plane 配置における PV 発現メカニズム。

試料	電極配置			
	キャパシタ		in-plane*	
ドメイン構造	Single domain	Multi domain	Single domain (SD)	Multi domain (MD)
電極間距離 $t$	10~1000nm		10 $\mu\text{m}$ ~10mm	
開放端電圧 $V_{oc}$ (V)	~1 <sup>23),24)</sup>		1~1000 <sup>5)~8),25)</sup>	
短絡電流密度 $J_{sc}$ (A/cm <sup>2</sup> )	~35mA/cm <sup>2</sup> <sup>24)</sup>		~0.1mA/cm <sup>2</sup> <sup>5)</sup>	
支配的メカニズム	電極界面効果 (built-in potential)		バルク PV 効果	バルク PV 効果 + DW-PV 効果**

\* 楕円電極も含む。

\*\* PV 効果をもたらすのは、正方晶 ( $P4mm$ ) 系では 90° ドメイン壁 (DW)、菱面体晶 ( $R3c$  等) 系では、71°DW と 109°DW。180°DW は、その局所的な反転対称性のため  $\text{div}\mathbf{P}=0$  となり、PV 効果を示さない。

## 2. PV 特性の測定における強誘電体/電極の配置

PV 効果の測定は、図1に示す(a)キャパシタ配置<sup>17),23)~25),30)</sup> もしくは(b)in-plane 配置<sup>5)~8),26)~28)</sup> で行われる。光電流が輸送される距離  $t$  は、一般にキャパシタ配置では膜厚に相当する 10~1000nm, in-plane 配置では電極間距離の 10 $\mu\text{m}$ ~10mm である。それぞれの電極配置でキャリア輸送距離が 2~3 桁異なるため、光起電力の発現メカニズムは大きく異なる (表1 参照)。

## 3. 薄膜キャパシタの PV 効果

電極に SrRuO<sub>3</sub> を用いた典型的な BiFeO<sub>3</sub> キャパシタを例に、観測される PV 効果の起源を説明する。表1に示すように、キャパシタにおけるキャリア輸送距離は膜厚  $t$  に相当し、10~1000nm である。バルク PV 効果 (後述) に由来する  $V_{oc}$  を、光導電率と報告されているテンソル要素から見積もると、強力なレーザー光を照射したとしても最大で 200mV 程度である (通常は ~10mV)。したがって、キャパシタで測定され

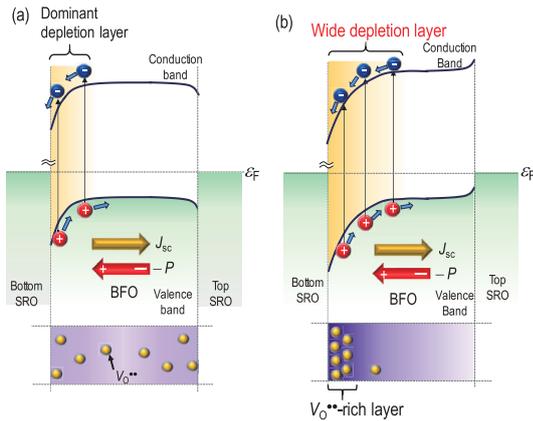


図2 強誘電体キャパシタで生じる光起電力効果の発現メカニズムと電極界面近傍のバンドベンディング。一般に、BiFeO<sub>3</sub>はBi空孔に由来するp型伝導を示す<sup>31)</sup>。電極にSrRuO<sub>3</sub>を用いたキャパシタでは、自発分極P<sub>s</sub>由来の束縛電荷により、up分極側のbottom電極近傍で内蔵電位(V<sub>bi</sub>)が大きく、PV効果に寄与する。bottom電極近傍に酸素空孔(V<sub>O\*\*</sub>)が堆積すると、V<sub>bi</sub>がさらに大きくなり、界面PV効果が増強される<sup>24)</sup>。Reprinted with permission from. Ref. 24 Copyright 2016 American Institute of Physics.

るV<sub>oc</sub> (0.3~0.7V)<sup>5)~8), 26)~28)</sup>は、バルクPV効果では説明できない。キャパシタでは、図2に示すように電極との界面近傍に形成されるバンドベンディング<sup>31)</sup>により、PV効果が発現する<sup>23), 24)</sup>。実効的なV<sub>oc</sub>を決める内蔵電位(V<sub>bi</sub>)は、電極や強誘電体の電子構造だけでなく、自発分極P<sub>s</sub>に由来する界面での束縛電荷や酸素空孔(V<sub>O\*\*</sub>)配列の影響も受ける<sup>31)</sup>。これらの相乗効果を利用すると、数十mA/cm<sup>2</sup>もの大きな光電流を得ることができる<sup>24)</sup>。強誘電体キャパシタで観測されるPV効果を、バルクPV効果や強誘電体バルクの電子構造から説明している報告が散見されるが、その解釈には注意を要する。

#### 4. バルク光起電力効果<sup>16)</sup>

中心対称性が破れた結晶に、直線偏光をもつ強度I<sub>opt</sub> (W/cm<sup>2</sup>)の光を一様に照射する。バルクPV効果により発生する短絡電流密度J<sub>i</sub> (A/cm<sup>2</sup>)は、テンソルβ<sub>ijk</sub> (V<sup>-1</sup>)を用いて次式で示される。

$$\mathbf{J}_i = I_{\text{opt}} \beta_{ijk} \mathbf{e}_j \mathbf{e}_k \quad \text{式(1)}$$

ここで、e<sub>j</sub>とe<sub>k</sub>は入射光電場の単位ベクトルである。圧電テンソルと同様に、バルクPVテンソルβ<sub>ijk</sub>は群論により記述される。菱面体晶のBiFeO<sub>3</sub>(空間群R3c, 点群C3v)では、β<sub>15</sub>, β<sub>22</sub>, β<sub>31</sub>, β<sub>33</sub>を除く要素はゼロになる<sup>6), 8), 25)</sup>。通常、single-domain (SD) 単結晶を用いて測定したJ<sub>i</sub>の偏光角度(ω)依存性を解析式でフィッティングすることにより、各β値を決める<sup>8), 25)</sup>。また、β<sub>ij</sub>=αG<sub>ij</sub>で表され、吸光度αとGlass

定数G<sub>ij</sub>の積が光電流を決める<sup>4), 8)</sup>。G<sub>ij</sub>はバルクPV強度を示す指標である。αとG<sub>ij</sub>は光エネルギーhvに依存し、G<sub>ij</sub>はその符号も変わる<sup>11), 12)</sup>。強誘電体の光電流は、P<sub>s</sub>の方位とは必ずしも一致しない。また、同じ電極配置であっても、hvに依存して正負の電流が生じる。G<sub>ij</sub>の強度と符号はシフト電流により計算される<sup>11), 12)</sup>。しかし、必ずしも実験結果<sup>25)</sup>と整合していない。

#### 5. ドメイン壁光起電力 (DW-PV) 効果<sup>7), 25)</sup>

一般に強誘電体は、複数のドメイン(P<sub>s</sub>が揃った領域)から形成される。R3c構造をもつBiFeO<sub>3</sub>ではP<sub>s</sub>//[111]<sub>c</sub>であるため、2種類の強弾性ドメイン壁(71° DWと109° DW)が存在する<sup>5), 6)</sup>。Multi-domain (MD)のBiFeO<sub>3</sub>薄膜で大きな光起電力が得られるメカニズムとして、DW領域の静電ポテンシャルステップ<sup>5)</sup>やDWの導電性に変調されたバルクPV効果<sup>6)</sup>が提唱されている。筆者らは、MDで観測される光電流J<sub>MD</sub>は、以下の式で記述されることを明らかにした。

$$J_{\text{MD}} = I_{\text{opt}} (\beta_{\text{SD,off}}^{\text{bulk}} + \beta_{\text{off}}^{\text{DW}}) + I_{\text{opt}} (\beta_{\text{SD,amp}}^{\text{bulk}} + \beta_{\text{amp}}^{\text{DW}}) \sin \phi \quad \text{式(2)}$$

bulkはバルクPV効果を、DWはDW-PV効果を示し、光のωに依存しないoffsetテンソル要素をoffで、ωに依存する要素をampで表している。なお、φは位相差である。式(2)は、PV効果により発生する局所電場の和がV<sub>oc</sub>に等しいという電圧由来の式から導出される<sup>7)</sup>。SD試料でβ<sub>ijk</sub>を測定すると、β<sub>SD,off</sub><sup>bulk</sup>とβ<sub>SD,amp</sub><sup>bulk</sup>が得られる。MD試料で光電流のω依存性を測定し、式(2)を用いたフィッティングにより、DW-PV効果に由来するβ<sub>off</sub><sup>DW</sup>とβ<sub>amp</sub><sup>DW</sup>が得られる<sup>7), 25)</sup>。

#### 6. BiFeO<sub>3</sub>でのバルクPV効果とドメイン壁PV効果<sup>25)</sup>

図1(b)のin-plane配置で測定したBiFeO<sub>3</sub>薄膜のPV特性について紹介する。図3にPV測定におけるxyz座標系とPV測定配置および得られた光電流の偏光角ω依存性を示す。解析式を用いてSD薄膜で得られたデータのフィッティングにより、バルクPVテンソル要素であるβ<sub>15</sub>, β<sub>22</sub>, β<sub>31</sub>, β<sub>33</sub>を決定した。MD薄膜(71° DW構造)のデータを、式(2)でフィッティングすることにより、DW-PV効果を示すβ<sub>amp</sub><sup>DW</sup> (3.5×10<sup>-4</sup> V<sup>-1</sup>)とβ<sub>off</sub><sup>DW</sup> (-5.7×10<sup>-5</sup> V<sup>-1</sup>)を得た。

図4に光照射下(hv=3.1eV)での電流電圧特性を示す。SD薄膜で得られたV<sub>oc</sub>は4V程度であったのに対し、MD薄膜は二倍程度の大きなV<sub>oc</sub> (8V)を示

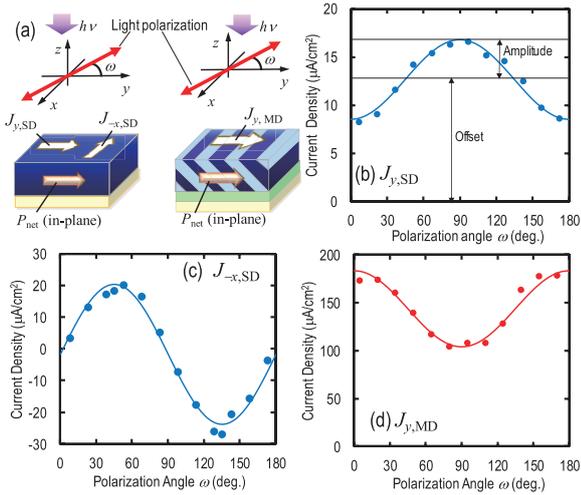


図3 (a) In-plane 電極配置をもつ BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の PV 測定系. Single-domain (SD) および multi-domain (MD) 試料 (71°DW をもつ) とともに, マクロな分極方位を y 軸に取った xyz 座標系を基準として, y 軸と偏光方向の成す角度を  $\omega$  とする. SD 薄膜の短絡電流密度 (b)  $J_{y,SD}$  と (c)  $J_{-x,SD}$ , (d) MD 薄膜の  $J_{y,MD}$  の  $\omega$  依存性. Reprinted with permission from. Ref. 25 Copyright 2016 American Physical Society.

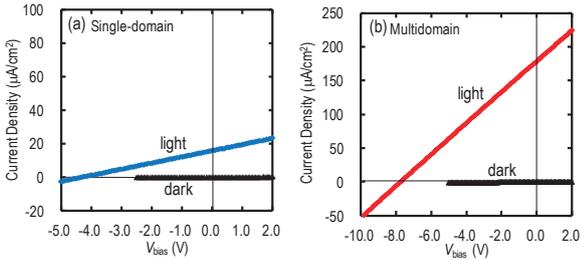


図4 In-plane 電極配置をもつ BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の電流密度-バイアス電圧 ( $J-V_{bias}$ ) 特性 ( $J // y$ ). 暗状態 (dark) と光照射下 ( $h\nu = 3.1\text{eV}$ ) での特性: (a) SD 薄膜 ( $\omega = 90^\circ$ ) と (b) MD 薄膜 ( $\omega = 0^\circ$ ). 光電流が最大となる  $\omega$  での測定結果. Reprinted with permission from. Ref. 25 Copyright 2016 American Physical Society.

した. また, MD 薄膜の  $J_{y,MD}$  ( $180\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) は, SD 薄膜の  $J_{y,SD}$  ( $17\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) の 10 倍以上の大きな値であった.

図5にSD薄膜で得られたバルクPV効果の  $\beta_{ijk}$  から計算した有効PV係数表面  $|\beta_{33}^*|(\theta, \phi)$  を示す.  $|\beta_{33}^*|$  は  $[111]_c$  で最大値 ( $|\beta_{33}^*|_{\text{max}} = 1.1 \times 10^{-4}\text{V}^{-1}$ ) をとる. この結果は, バルクPV効果では,  $\mathbf{P}_s$  と同方向 ( $\theta = 0^\circ$  and  $\phi = 0^\circ$ ) で最も大きなPV特性が得られることを示している.

図6(a)にバルクPV効果とDW-PV効果の比較を示す. バルクPV効果に比べ, DW-PV効果のオフセット成分  $\beta_{\text{off}}^{\text{DW}}$  は3倍以上もの大きな値である.  $\beta_{\text{off}}^{\text{DW}}$  は, 71°DWの約2nm程度<sup>(32), (33)</sup>の極小領域からの寄与であるにもかかわらず, 試料の体積平均値である  $\beta_{\text{off}}^{\text{DW}}$

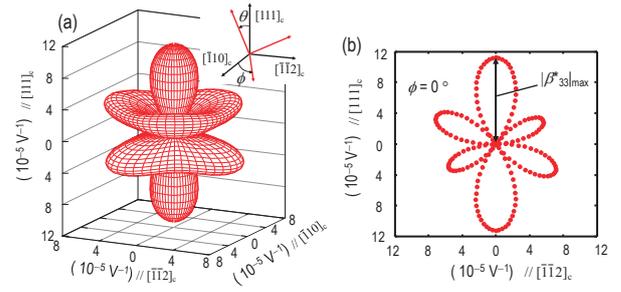


図5 BiFeO<sub>3</sub> 薄膜 ( $h\nu = 3.1\text{eV}$ ) の (a) 有効 PV 係数表面  $|\beta_{33}^*|(\theta, \phi)$  と (b) その断面図 ( $\phi = 0^\circ, \theta = 0 \sim 360^\circ$ ). バルク PV テンソル要素より計算. Reprinted with permission from. Ref. 25 Copyright 2016 American Physical Society.

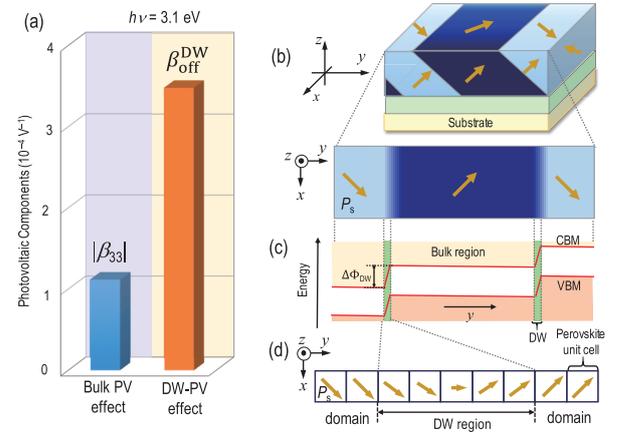


図6 (a) BiFeO<sub>3</sub> 薄膜のバルクPV効果とドメイン壁 (DW-) PV効果によるPV係数 ( $h\nu = 3.1\text{eV}$ ). 無偏光の光照射下で得られる光電流強度を表す. (b) 71°DWの模式図, (c) そのバンド構造, (d) 71°DW領域近傍での  $\mathbf{P}_s$  ベクトルの回転. Reprinted with permission from. Ref. 25 Copyright 2016 American Physical Society.

が大きかった結果は, 71°DWが巨大な光電変換場として機能していることを示す実験的な証拠である.

図6(b)に71°DWの模式図を示す. 71°DWの局所領域における分極構造<sup>(32)</sup>を考慮すると, DWにおける  $\text{div } \mathbf{P}_s \neq 0$ <sup>(35), (36)</sup>に由来して, 静電ポテンシャルステップ  $\Delta\Phi_{71}^{\text{DW}}$  が生じる (図6(c))<sup>(5), (34)</sup>. また, 71°DWの領域 (図6(d)) は,  $\mathbf{P}_s$  ベクトルが徐々に回転し, DWと垂直な方位にマクロな分極をもつ局所場と見なせる<sup>(32), (33)</sup>.  $\beta_{\text{amp}}^{\text{DW}}$  は,  $\Delta\Phi_{71}^{\text{DW}}$  と局所PV成分のoffset要素の和であると解釈される. また,  $\beta_{\text{off}}^{\text{DW}}$  は71°DWの局所PV成分の偏光角に依存する要素である.

## 7. まとめと今後の展望

強誘電体で最も大きな自発分極をもち, 比較的バンドギャップが小さいBiFeO<sub>3</sub>のエピタキシャル薄膜を例に, そのPV効果について紹介した. キャパシタ型薄膜では, 強誘電体/電極の界面に形成されるバンド

ベンディングにより PV 効果が発現する<sup>23), 24)</sup>.

In-plane 配置の Multi-domain 試料では, バルク PV 効果と DW-PV 効果が重畳して, 光起電力が観測される. バルク PV 効果と比べ, DW-PV 効果は局所的に見ると 400~8000 倍もの巨大な光電変換場として機能することが示されている<sup>7), 25)</sup>.

半導体 p-n 接合や有機無機ハイブリッド太陽電池<sup>37)</sup> の外部量子効率幅広い光エネルギー領域で 40~80% と大きく, そのエネルギー変換効率も高い. 一方, BiFeO<sub>3</sub> の外部量子効率は,  $E_g$  以上の光エネルギーでも 1% 程度と低い<sup>38)</sup>. したがって, 強誘電体 PV デバイスの研究開発は, 大きな電流は必要としない高電圧出力用に特化して展開されるであろう.

これまでの強誘電体 PV 効果では, 主にバンドギャップを超える光エネルギーを照射した研究が主であった. 最近では, バンドギャップの狭窄<sup>26)~29)</sup> や Gap-state engineering<sup>8)</sup> により, 可視光下での PV 効果を増強する研究が主流となっている. 今後の強誘電体 PV 効果の研究は, 微弱な太陽光の照射下でいかにして大きな光起電力を得るかに, その軸足がシフトするであろう. 高電圧の出力が可能な強誘電体太陽電池による新機能の開拓が期待される.

#### 文 献

- 1) D. Ginley, M. A. Green and R. Collins, *Mater. Res. Soc. Bull.*, **33**, 355-364 (2008).
- 2) I. Gur, N. A. Fromer, M. L. Geier and A. P. Alivisatos, *Science*, **310**, 462-465 (2005).
- 3) B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737-740 (1991).
- 4) A. M. Glass, D. von der Linde and T. J. Negran, *Appl. Phys. Lett.*, **25**, 233-235 (1974).
- 5) S. Y. Yang, J. Seidel, S. J. Byrnes, P. Shafer, C.-H. Yang, M. D. Rossell, P. Yu, Y.-H. Chu, J. F. Scott, J. W. Ager, L. W. Martin and R. Ramesh, *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 143 (2010).
- 6) A. Bhatnagar, A. R. Chaudhuri, Y. H. Kim, D. Hesse and M. Alexe, *Nat. Commun.*, **4**, 2835 (2013).
- 7) R. Inoue, S. Ishikawa, R. Imura, Y. Kitanaka, T. Oguchi, Y. Noguchi and M. Miyayama, *Sci. Rep.*, **5**, 14741 (2015).
- 8) H. Matsuo, Y. Noguchi and Masaru Miyayama, *Nat. Commun.*, **8**, 207 (2017).
- 9) W. T. H. Koch, R. Munser, W. Ruppel and P. Würfel, *Solid State Comm.*, **17**, 847-850 (1975).
- 10) W. T. H. Koch, R. Munser, W. Ruppel and P. Würfel, *Ferroelectrics*, **13**, 305-307 (1976).
- 11) S. M. Young and A. M. Rappe, *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 116601 (2012).
- 12) S. M. Young, F. Zheng and A. M. Rappe, *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 236601 (2012).
- 13) N. Ogawa, M. Sotome, Y. Kaneko, M. Ogino and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, **96**, 241203(R) (2017).
- 14) M. Nakamura, S. Horiuchi, F. Kagawa, N. Ogawa, T. Kurumaji, Y. Tokura and M. Kawasaki, *Nat. Commun.*, **8**, 281 (2017).
- 15) A. M. Cook, B. M. Fregoso, F. de Juan, S. Coh and J. E. Moore, *Nat. Commun.*, **8**, 14176 (2017).
- 16) B. Sturman and V. Fridkin, "The Photovoltaic and Photoelectric Effects in Noncentrosymmetric Materials",

Gordon and Breach (1992).

- 17) J. E. Spanier, V. M. Fridkin, A. M. Rappe, A. R. Akbashev, A. Polemi, Y. Qi, Z. Gu, S. M. Young, C. J. Hawley, D. Imbrenda, G. Xiao, A. L. Bennett-Jackson and C. L. Johnson, *Nat. Photonics*, **10**, 611-616 (2016).
- 18) J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig and R. Ramesh, *Science*, **299**, 1719-1722 (2003).
- 19) R. Ramesh and N. A. Spaldin, *Nat. Mater.*, **6**, 21-29 (2007).
- 20) G. Catalan and J. F. Scott, *Adv. Mater.*, **21**, 2463-2485 (2009).
- 21) J. F. Ihlefeld, N. J. Podraza, Z. K. Liu, R. C. Rai, X. Xu, T. Heeg, Y. B. Chen, J. Li, R. W. Collins, J. L. Musfeldt, X. Q. Pan, J. Schubert, R. Ramesh and D. G. Schlom, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 142908 (2008).
- 22) S. R. Basu, L. W. Martin, Y. H. Chu, M. Gajek, R. Ramesh, R. C. Rai, X. Xu and J. L. Musfeldt, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 091905 (2008).
- 23) D. Lee, S. H. Baek, T. H. Kim, J.-G. Yoon, C. M. Folkman, C. B. Eom and T. W. Noh, *Phys. Rev. B*, **84**, 125305 (2011).
- 24) H. Matsuo, Y. Kitanaka, R. Inoue, Y. Noguchi and M. Miyayama, *Appl. Phys. Lett.*, **108**, 032901 (2016).
- 25) H. Matsuo, Y. Kitanaka, R. Inoue, Y. Noguchi, M. Miyayama, T. Kiguchi and T. J. Konno, *Phys. Rev. B*, **94**, 214111 (2016).
- 26) G. Zhang, H. Wu, G. Li, Q. Huang, C. Yang, F. Huang, F. Liao and J. Lin, *Sci. Rep.*, **3**, 1265 (2013).
- 27) W. S. Choi, M. F. Chisholm, D. J. Singh, T. Choi, G. E. Jellison Jr. and H. N. Lee, *Nat. Commun.*, **3**, 689 (2012).
- 28) H. An, J. Y. Han, B. Kim, J. Song, S. Y. Jeong, C. Franchini, C. W. Bark and S. Lee, *Sci. Rep.*, **6**, 28313 (2016).
- 29) I. Grinberg, D. V. West, M. Torres, G. Gou, D. M. Stein, L. Wu, G. Chen, E. M. Gallo, A. R. Akbashev, P. K. Davies, J. E. Spanier and A. M. Rappe, *Nature*, **503**, 509-512 (2013).
- 30) A. Zenkevich, Yu. Matveyev, K. Maksimova, R. Gaynutdinov, A. Tolstikhina and V. Fridkin, *Phys. Rev. B*, **90**, 161409 (R) (2014).
- 31) H. Matsuo, Y. Kitanaka, R. Inoue, Y. Noguchi and M. Miyayama, *J. Appl. Phys.*, **118**, 114101 (2015).
- 32) J. Seidel, L. W. Martin, Q. He, Q. Zhan, Y.-H. Chu, A. Rother, M. E. Hawkrigge, P. Maksymovych, P. Yu, M. Gajek, N. Balke, S. V. Kalinin, S. Gemming, F. Wang, G. Catalan, J. F. Scott, N. A. Spaldin, J. Orenstein and R. Ramesh, *Nat. Mater.*, **8**, 229 (2009).
- 33) J. Hlinka, M. Paściak, S. Körbel and P. Marton, *Phys. Rev. Lett.*, **119**, 057604 (2017).
- 34) A. Lubk, S. Gemming and N. A. Spaldin, *Phys. Rev. B*, **80**, 104110 (2009).
- 35) B. Meyer and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **65**, 104111 (2002).
- 36) Y. Kitanaka, Y. Noguchi and M. Miyayama, *Phys. Rev. B*, **81**, 094114 (2010).
- 37) J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, *Nature*, **499**, 316-319 (2013).
- 38) H. T. Yi, T. Choi, S. G. Choi, Y. S. Oh and S.-W. Cheong, *Adv. Mater.*, **23**, 3403-3407 (2011).

#### 筆者紹介

野口 祐二 (のぐち ゆうじ)

1997 年長岡技術科学大学助手, 1998 年より東京大学に勤務, 現在, 東京大学工学系研究科応用化学専攻准教授. 極性ペロブスカイトの新機能開拓の研究に従事.

【連絡先】 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻

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

