

山下晃一

東京大学大学院工学系研究科・教授

エネルギー変換計算科学による相界面光誘起素過程の設計

§1. 研究実施体制

(1)「山下」グループ

- ① 研究代表者: 山下晃一 (東京大学大学院工学系研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・有機系太陽電池と光触媒相界面におけるエキシトン・ダイナミクスとバンドエンジニアリングの設計制御

(2)「久保」グループ

- ① 主たる共同研究者: 久保貴哉 (東京大学先端科学技術研究センター、特任教授)
- ② 研究項目
 - ・半導体によるナノ構造構築と物性評価 (本年度実施)
 - ・ハイブリッド構造の構築及び物性評価
 - ・太陽電池の作製および特性評価

(3)「伊藤」グループ

- ① 主たる共同研究者: 伊藤 紳三郎 (京都大学工学研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・高分子ナノ相分離構造の評価

(4)「廣瀬」グループ

- ① 主たる共同研究者: 廣瀬靖 (東京大学大学院理学系研究科、助教)
- ② 研究項目
 - ・遷移金属酸化物光触媒の薄膜合成
 - ・酸化物-窒化物混晶半導体のエピタキシャル成長

§2. 研究実施内容

A. 山下グループ

A-1: 有機系太陽電池におけるエキシトン・ダイナミクス

有機薄膜太陽電池界面における電荷対生成の高効率化を目指し、電荷対生成過程の初期過程であるドナー分子からアクセプター分子への電荷移動反応が高効率におきる励起状態や界面配向を探索することを目的とした。ドナー分子として tetrabenzoporphyrin (BP)、アクセプター分子として bis(dimethylphenylsilylmethyl) [60] fullerene (SIMEF) からなる分子複合系をマークス理論により解析したところ、ドナーの低励起状態ほど電荷移動速度が速いことがわかった。これは、有機薄膜太陽電池が利用可能な可視光エネルギー領域がマークスの逆転領域に相当するためである。次に界面におけるドナーとアクセプターの分子間配向を変化させたところ、ドナーの励起状態毎に最適な分子間配向が異なることがわかった(図 A-1-1)。つまり、光電変換に利用するエネルギー領域毎に最適な界面配向を用意することで電荷移動をより高効率に起こすことが可能であるとわかった。

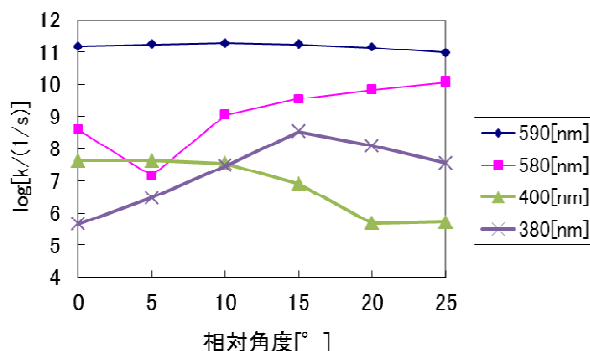


図 A-1-1 電荷分離速度の分子間配向依存性

論により解析したところ、ドナーの低励起状態ほど電荷移動速度が速いことがわかった。これは、有機薄膜太陽電池が利用可能な可視光エネルギー領域がマークスの逆転領域に相当するためである。次に界面におけるドナーとアクセプターの分子間配向を変化させたところ、ドナーの励起状態毎に最適な分子間配向が異なることがわかった(図 A-1-1)。つまり、光電変換に利用するエネルギー領域毎に最適な界面配向を用意することで電荷移動をより高効率に起こすことが可能であるとわかった。

今後は、ドナー励起状態から電荷移動状態についての界面配向設計を他の材料候補へ応用すると共に、有機薄膜太陽電池の効率が上がらない大きい原因である界面における電荷再結合を抑制するための理論研究も行い、伊藤グループの分光実験との実証プロトコルにより最適な有機ヘテロ界面の理論設計を目指す。

A-2: 光触媒相界面におけるバンドエンジニアリング

(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)(ZnO 組成比 x<0.22)は、可視光下で安定して水分解反応を起こすことが堂免らによって発見された。更なる水分解効率向上と新規光触媒材料の理論設計を目指すため、この合金系の電子状態及び励起子の性質を、その結晶構造や組成と関連付けて理解することを目的とした。電子状態計算には密度汎関数理論と GW 近似を用い、励起子の状態は Bethe-Salpeter 方程式を解くことで求めた。構造モデルは、水分解が観測された GaN-rich な組成比の合金のみでなく、未だ水分解が観測されていない ZnO-rich な組成比のものについても考え、新規光触媒としての可能性を探った。合金は、結晶中で GaN と ZnO のうち組成が小さい方のカチオン-アニオンペアが孤立したモデルと、クラスター化したモデルの二つを考え、可視光応答性を説明するうえで重要になり得る結晶中の局所構造について検討した。

今後は、廣瀬グループの無機-無機系 GaN/ZnO のエピタキシャル薄膜合成との実証プロトコ

ルにより、結晶性、組成比の変化によるバンドギャップ変化と、特に吸収端の立ち上がり、エキシトン状態の実験研究を行い、理論予測の実証により光触媒過程の本質を探索する。

B. 久保グループ

本研究グループでは、有機系太陽電池の高性能化に向けて、計算科学先導による遷移金属酸化物表面構造の設計と材料探索を有機系太陽電池界面に着目した研究を行う。特に、金属酸化物の結晶構造やナノ構造の制御を行い、有機分子と組み合わせてハイブリッド構造を構築し、光電変換の中核となる誘起電荷移動過程などについて、実験データを蓄積する。

平成 24 年度は、酸化チタンと酸化亜鉛の結晶構造制御を行った。酸化チタンは、テトラブトシキチタンを原料として、ハロゲン含有化合物の存在下で化学合成すると、通常のアナタース酸化チタンと異なり、(001)面が優先的に成長した十面体結晶が生成することが分かった。さらに、ガラス基板表面に、スプレイ熱分解合成法 (SPD 法) で酸化チタン緻密膜を成膜すると、十面体

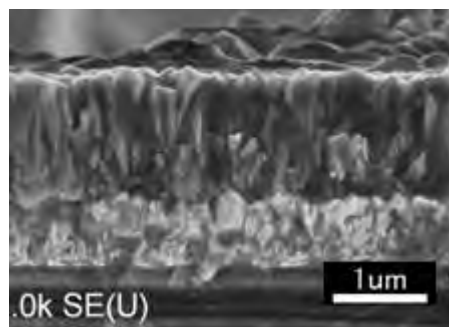


図 B-1 酸化チタンナノプレート断面 SEM 像

酸化チタンは、[001]方向が基板面に水平になるように、配向して成長することを見出した(図 B-1)。一方、酸化亜鉛を水熱合成法で合成した基板上に配向させるための予備検討を実施した。酸化亜鉛を化学合成法で基板上に、C 軸方向に成長するように合成させることができる。酸化亜鉛は、合成条件によりワイヤ形状や密度などが変化した。特に、透明導電性ガラス(フッ素ドープ酸化錫)基板上に、酸化亜鉛種層を SPD 法で予め成膜しておく、酸化亜鉛のワイヤ形状や配向性が改善することが分かった。

今後は、酸化亜鉛の構造制御に加え、 π 電子共役系高分子など電子ドナーと組み合わせた光電変換システムを作製して、光誘起電子移動過程など光物性のダイナミクスの検討へ展開する。

C. 伊藤グループ

光電変換を担うエネルギー移動や電荷分離、電荷再結合過程は界面を起点とする反応であり、相界面のナノ構造と局所電子物性を理解することは高効率光電変換を実現するために極めて重要となる。本研究グループの平成 24 年度は電流計測型原子間力顕微鏡(C-AFM)を用いることで、p 型および n 型共役高分子が形成する p/n バルクヘテロ接合構造を数十ナノメートルの空間分解能で評価することに成功した。図 C-1 は正孔をキャリアとする電流のみを検出することで得られた電流イメージ像であり、赤色が p 型、青色が n 型共役高分子からなるドメインに対応する。今後

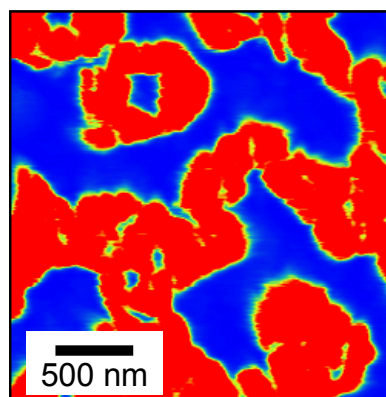


図 C-1. p/n 共役高分子ブレンド薄膜の C-AFM 電流像。

は、透過型電子顕微鏡観測を組み合わせることで相分離ドメイン形状、サイズ、組成や結晶性など、バルクヘテロ接合を特徴付けるナノ構造を明らかにしながら、C-AFM により相分離界面領域の電子物性を詳細に評価する。

D. 廣瀬グループ

本研究グループでは、高効率な光触媒材料の開発を目標とし、理論計算グループにより提案された物質の高品質な単結晶薄膜の合成と、物性評価による理論計算の検証を行う。単結晶薄膜の合成には反応性パルスレーザー堆積(PLD)法を用い、非平衡結晶成長プロセスを利用することでバルク合成では実現困難な高品質な試料を作製する。組成や局所構造とバンドギャップをはじめとするバンド構造や励起子束縛エネルギーの関係性に特に注目し、吸収・発光スペクトル測定や光電子分光測定を用いて、理論計算の結果を検証する。

当初の計画では研究対象として(1)不純物や欠陥をドーピングした遷移金属酸化物薄膜、および(2)酸化物-窒化物混晶半導体の2つを掲げており、H24年度は(1)について研究を進める予定であった。しかし、領域会議において総括・アドバイザーより、より有望な(2)の系に注力することを勧められた。そこで、計画を変更して $(\text{ZnO})_x(\text{GaN})_{1-x}$ 混晶半導体薄膜の合成および光学特性の評価に向けた研究を開始した。

はじめに、バルクでの合成報告のない ZnO リッチな混晶の合成を念頭に置き、エンドメンバーである ZnO 薄膜の合成条件を探索した。PLD 法を用いて GaN(0001)テンプレート基板上に ZnO を高温で堆積した場合、3 次元的な結晶成長によって表面平坦性と結晶性の低下が見られた。そこで、低温堆積した ZnO バッファ層をアニールし、その上に再度高温で結晶成長を行うことで平坦性と結晶性の向上に成功した。さらに、このようにして得られた薄膜が明瞭なバンド端発光を示すことをフォトルミネッセンス測定により確認した。次に、ZnO と Ga_2O_3 の混合ターゲットを用い、窒素ラジカル照射しながら薄膜堆積することで $(\text{ZnO})_x(\text{GaN})_{1-x}$ 単結晶薄膜の作製を試みた。しかしながら、目的とする酸窒化物混晶は得られなかった。これは、堆積された酸素物を十分に窒化できていないことや、Zn と Ga の蒸気圧の差などが原因と考えられる。

来年度以降の研究ではまず、これらの問題を解決し、 $(\text{ZnO})_x(\text{GaN})_{1-x}$ 単結晶薄膜の合成技術を確立する。具体的には、Zn/Ga 供給比・製膜温度・成長速度などのパラメータの最適化や、ZnO ターゲットと GaN ターゲットの交互堆積法によるターゲットからの活性窒素供給を試みる。