

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
  - ・有機系太陽電池の界面構造とエキシトン・ダイナミクス
  - ・有機系太陽電池のナノスケールモルフォロジー
  - ・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:有機系太陽電池における遷移金属酸化物表面構造の設計と材料探索
  - ・半導体によるナノ構造構築と物性評価
  - ・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 (京都大学大学院工学研究科、教授)
- ② 研究項目
  - ・共役高分子/フラーレンブレンド系における電荷対再結合機構の解明
  - ・共役高分子ナノ相分離界面における光電変換素過程の解明
  - ・共役高分子相分離薄膜の電子輸送特性解析

(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. 研究実施の概要

本 CREST 山下チームは理論計算を担当する山下 G と実験を担当する久保 G、伊藤 G、廣瀬 G の4グループからなっており、有機薄膜太陽電池・有機無機ハイブリッド太陽電池・光触媒の界面材料について山下 G が理論計算を用いて創電過程解明と有望な材料候補の提案を行い、その候補について実験の久保 G、伊藤 G、廣瀬 G が実証実験を行うことで、高効率化の指針を得ることを目的とする。有機薄膜太陽電池については、創電過程の各素過程を解析することで基礎学理を得ることに加えて、エネルギー変換効率、開放電圧、短絡電流、フィルファクターの向上に相関する分子もしくは分子集合体の物性が発現する分子種、分子構造、界面構造を提案してきた。一方、この数年の間にペロブスカイト型太陽電池と呼ばれる太陽電池が急速にそのエネルギー変換効率をあげてきており、本 CREST チームでも有機無機ハイブリッドとしてはペロブスカイト型太陽電池を中心課題にとりあげ、高効率化の鍵を明らかにしてきた。太陽電池としてはその他にも量子ドット型太陽電池の解析も進めている。有機太陽電池に並び高効率エネルギー利用社会の実現にむけた候補の1つに、光触媒/人工光合成がある。本 CREST 山下チームでは、山下 G と廣瀬 G の協力のもとバンドエンジニアリングによる光触媒の高活性化を検討している。以下で各グループの役割とグループ間の協力を記載しつつ H26 年度の実績を述べる。

山下 G は、太陽電池および光触媒の理論計算を担当しており、効率と相関する記述子を明らかにし、この記述子から新規分子を理論的に設計している。H26 年度にはいくつかの効率と相関する記述子を理論的に見出すことができた。有機薄膜太陽電池に関して述べれば、分極率、双極子モーメント、電子カップリング、界面電荷移動型光遷移による電子移動距離がある。これら記述子は有機薄膜太陽電池を構成する分子のミクロな物性量でありながら、太陽電池のマクロな性質に非常によく相関することが理論的に示されている。我々は、これら記述子の有効性を実験的に検証しつつ、記述子をもとに理論的に設計した新規分子を合成する可能性を実験 G と検討している。また、2009 年に発表されたペロブスカイト型太陽電池は高効率太陽電池の有力な候補として考えられているが、基礎メカニズムにも未だ不明な点がある。そこで、山下 G では有効質量やバンドギャップといった物理量を通して、ペロブスカイト型太陽電池の基礎学理を構築してきた。さらに、ペロブスカイト型太陽電池の実用化に向けて今後解決が望まれていることに、脱鉛化がある。この問題に対してペロブスカイト型太陽電池 MAPbI<sub>3</sub> の Pb を周期表の両隣に位置する Tl と Bi によって異原子価交換することの有効性を示した。また多体摂動論によって電子-フォノン相互作用を取り扱い、ペロブスカイト型太陽電池材料 APbI<sub>3</sub> (A=MA, Cs) におけるキャリア緩和のメカニズムを明らかにした。

光触媒相界面については、高効率水分解光触媒の開発を目標とし、光触媒となる半導体材料の基礎物性に関する理論的研究に取り組んだ。密度汎関数理論及び多体摂動理論に基づく第一原理計算法を用いて、可視光に応答する水全分解型光触媒として知られる(GaN)<sub>1-x</sub>(ZnO)<sub>x</sub>の混晶構造について、低バンドギャップ化の主要因と考えられる ZnN 結合に由来するラマンスペクトルを予測し、薄膜合成した(GaN)<sub>1-x</sub>(ZnO)<sub>x</sub>のラマン分光測定を行っている廣瀬 G との協力によって光触媒材料の物性制御の手法確立を目指した。またバンド端位置とバンドベンディングの理論計算の結果から酸素生成反応の電子論的機構を提案した。

久保 G は、有機無機ハイブリッド太陽電池として Ag ナノキューブ(NC)を量子ドットセル構造に組み込んだセルを提案し、AgNC の導入位置や導入量の最適化検討を行い、光電流が増加する効果を確認した。特に、量子ドットの吸収端近傍での光電流増大効果が大きいことを明らかにした。光電流増強は、様々な効果の複合によるものであり、AgNC 近傍の増強電場による量子ドットの励起子解離の促進が関係していることを示唆する実験結果を得た。本研究により、量子ドットセルのみならず、ハイブリッド太陽電池の高効率化の一つの方向性を示すことができた。

伊藤Gは、山下Gが有機薄膜太陽電池の効率を左右する記述子の候補として見出した電子カップリングが、エキシトン分離過程における電子正孔再結合を通して効率を左右することを実験的に明らかにしている。さらに、今後は山下Gが理論的に提唱している別の記述子である界面電荷移動型光遷移による電子移動距離の実験的な実証を検討する。一方で、電子ドナー(D)材料と電子アクセプター(A)材料の両方に共役高分子を用いる全高分子型薄膜太陽電池において、デバイス特性を決定づける要因が自由電荷生成効率であることを明らかにした。自由電荷生成効率は、D/Aブレンド膜のモルフォロジーに著しく支配されており、相分離ドメインの純度と相分離界面における高分子鎖の秩序構造(結晶性)を向上させることが、電荷の対再結合を抑制し、自由電荷の生成効率向上につながることを示した。今後は山下Gと共に全高分子型薄膜太陽電池の効率化について検討する。

廣瀬 G は、光触媒材料の高効率化のため酸窒化物半導体のバンドエンジニアリング技術を確立し、吸収・発光スペクトルや XPS・X 線吸収などの分光測定を用いて理論計算の検証を進めてきた。H24 年度後半より、可視光応答可能な水分解光触媒材料として有望な  $(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  混晶系を対象に研究を進めてきた。特に、山下 G により提案された Zn-N 結合による可視光吸収機構の検証を目的として、高品質な単結晶薄膜を合成してきた。H25 年度には、反応性パルスレーザー堆積法を用いて GaN ターゲットと ZnO ターゲットを低温で交互に堆積する手法を開発し、 $\text{GaN}:\text{ZnO}$  比の異なる一連の  $(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  混晶薄膜のエピタキシャル成長に成功していたものの、山下 G が見出した可視光吸収機構の検証には試料品質の問題があった。そこで H26 年度には、まず  $(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  混晶薄膜の高品質化する手法を開発し、H26 年度後半より、 $(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x$  混晶薄膜のラマンスペクトルの解析を進めている、今後引き続いて山下 G が理論的に提案した Zn-N 結合と可視光吸収の関係を実証する。

H26 年度の代表的な原著論文:

Hiroki Kawai, Giacomo Giorgi, Andrea Marini, and Koichi Yamashita, "The mechanism of slow hot-hole cooling in lead-iodide perovskite: first-principles calculations on electron-phonon carrier lifetimes", *Nano Lett.*, publication on web April 2, 2015 (DOI:10.1021/acs.nanolett.5b00109)