

相界面での光誘起キャリア移動ダイナミクス

(東大院工) 山下 晃一

Photoinduced Carrier-Transfer Dynamics at Surfaces/Interfaces

(The Univ. of Tokyo) Koichi Yamashita

【はじめに】太陽光の有効利用は昨今のエネルギー問題の観点から喫緊の課題である。太陽電池における太陽光エネルギー変換の高効率化、あるいは水素社会の基盤的技術として期待される水分解光触媒系の構築に向けて実験的・理論的研究が盛んに行われている。講演では、有機系太陽電池、無機・有機ハイブリッド太陽電池、水分解光触媒材料を具体的に取り上げて、異種有機分子界面における電荷移動と電荷分離過程、太陽電池材料、光触媒材料における光誘起キャリア移動ダイナミクスに関する理論的解析について述べる。

【有機系太陽電池】有機系太陽電池では、まず①太陽光によって電子-正孔対が生成し、②有限の寿命で相界面を拡散し、③ドナー・アクセプター異種界面で電荷分離し、④電極へキャリア輸送される。光照射時に両端子を解放した場合の出力電圧を解放電圧 V_{oc} 、短絡した場合の電流密度を短絡電流密度 J_{sc} 、最大出力と $V_{oc} \cdot J_{sc}$ の比を FF とすると、変換効率は $V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF$ で与えられる。単結晶シリコンでは Shockley-Queisser の熱力学的理論限界値 30% に迫るデータもあるが、現在、最も効率の高い有機系太陽電池では 12% 程度である。このように有機系太陽電池の変換効率が低い原因として、まず有機物材料の誘電率が小さく、またドナー・アクセプター異種界面で電子-正孔対が再結合することが上げられる。一方、最近の分光実験研究では、界面での電荷移動状態のエネルギー緩和に注目し、ホットプロセスあるいはクールプロセスでの電荷分離過程が議論されている。これらのドナー・アクセプター異種界面での電子移動、電荷分離といった光エネルギー変換効率を律する重要な要因について量子化学計算に基づく電子カップリング、界面電荷移動遷移の観点から議論する [1]。

【ペロブスカイト太陽電池】最近 20% を越える変換効率を達成したペロブスカイト太陽電池の電子物性と光誘起電荷移動ダイナミクスに関して理論的解析を行った。まずメチルアンモニウム・ヨウ化鉛ペロブスカイトについて電子、正孔の有効質量がシリコンのそれらと同程度に小さいことを明らかにし、ambipolar な電子特性を明らかにした。また ambipolar な特性の発現に、メチルアンモニウム・カチオンが重要な役割

を果たしていることを見出した[2]。一方、キャリア、特にホールのバンド内緩和過程に関連した過渡吸収実験に関連して、電子-フォノン相互作用を考慮した密度汎関数多体摂動論に基づいた自己相互作用エネルギーの解析からホールのバンド内緩和寿命を予測した[3]。CsPbI₃ 及び PbI₃⁻ 骨格の電子状態及びキャリア寿命の計算結果から、価電子帯上端付近の状態密度が小さいことがホットホールの長寿命化をもたらすことを明らかにし、また寿命の長いホットホールは APbI₃ に一般的にみられ得る特性であることを示した (図1)。

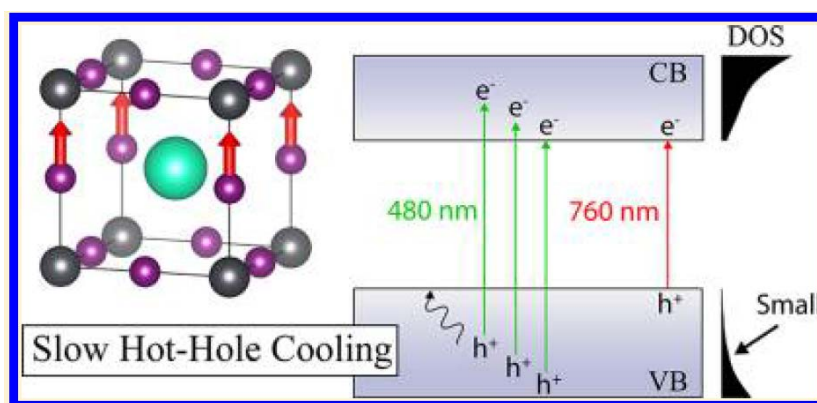


図1. 光誘起正孔のバンド内緩和過程のメカニズム

【水分解光触媒】光触媒の活性向上のためには、可視光応答性や界面反応の高活性化に加え、光誘起キャリアの挙動を理解することが重要である。d0 型・d10 型の化合物半導体が水分解光触媒の有力な材料と期待されているが、欠陥や粒界の影響を除いた化合物固有のキャリア移動度についての知見はほとんどない。そこで d0 型・d10 型光触媒材料として窒化タンタル(Ta₃N₅)およびウルツ鉱構造を持つ窒化ガリウム(GaN)を取り上げ、ペロブスカイト太陽電池に用いた手法と同様の方法でキャリアの緩和時間を予測した[4]。電子構造および結晶構造がキャリアの緩和時間に及ぼす影響について議論する。

参考論文

- [1] M. Fujii, R. Jono, K. Mishima, A. Muraoka, K. Yamashita, to be published.
- [2] G. Giorgi, J-I. Fujisawa, H. Segawa, K. Yamashita, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 4213-4216 (2013).
- [3] H. Kawai, G. Giorgi, A. Marini, K. Yamashita, *Nano Lett.*, **15**, 3103-3108 (2015).
- [4] E. Watanabe, H. Kawai, H. Ushiyama, K. Yamashita, to be published.