

太陽エネルギー変換材料の光励起キャリアダイナミクス研究

小澤 健一

東京工業大学理工学研究科物質科学専攻

Dynamics of photoexcited carriers in materials for solar energy conversion

Kenichi Ozawa

Department of Chemistry and Materials Science, Graduate School of Science and Engineering,
Tokyo Institute of Technology

エネルギー需要の急速な拡大や気候変動問題の解決のために、化石燃料に替わる再生可能エネルギーの開発が喫急の課題としてクローズアップされている。太陽エネルギーは再生可能エネルギーの代表格であり、太陽エネルギーを電気エネルギーあるいは化学エネルギーに変換する太陽電池や光触媒の高性能化が精力的に進められている。シリコンや二酸化チタンは、太陽電池・光触媒といったエネルギー変換材料として実用化されている。こういった太陽電池や光触媒では、光吸収により形成される電子-正孔対をいかに効率よく分離させることができるかで発電効率や触媒活性が決まる。そのため、高いエネルギー変換効率を目指した材料探索を進めるうえで、光励起キャリアの挙動を正しく理解することは非常に重要となってくる。

励起キャリアの実時間測定では、紫外可視レーザーを用いたポンプ・プローブ法によるレーザー分光(反射, 吸収, 二光子光電子など)が主に用いられる。一方、レーザーと X 線を組合わせたレーザーポンプ・X 線プローブ時間分解 X 線光電子分光法 (TRXPS; time-resolved X-ray photoelectron spectroscopy) が新しい測定手法としてこの数年の間に普及してきた[1-3]。大強度の X 線パルスが必要であるため、第三世代シンクロトロン放射光施設[1-3]や X 線自由電子レーザー施設[3]で実験が行われている。わが国では SPring-8 の東大アウトステーションビームライン BL07LSU で TRXPS システムが稼働しており[2,4], これまでにシリコンや二酸化チタン, 酸化亜鉛の光励起キャリアダイナミクスとそれに影響を及ぼす物理因子の関係を明らかにしてきた[4-6]。

二酸化チタンの TRXPS 研究[5]では、紫外光レーザー照射により二酸化チタン結晶表面で発生する表面光起電力効果の時間変化を追跡し、光励起キャリアに及ぼす表面ポテンシャル障壁の影響を定量的に検証した。その結果、キャリア寿命がルチル型とアナターゼ型二酸化チタン表面で異なること、そしてその寿命が光触媒活性と相関があることを明らかにした。

TRXPS の最大の特徴は元素選択性である。これは、XPS で観測できる原子の内殻準位シフトが価電子の局所分布変化を敏感に反映するためであり、紫外可視レーザー分光法にはない長所である。この元素選択性を利用して、有機薄膜太陽電池の材料としてしばしば用いられる C_{60} と二酸化チタンの接合界面での励起キャリア挙動を検証した[7]。光励起により発生する $C\ 1s$ と $Ti\ 2p$ 内殻準位の過渡的なエネルギーシフトを解析することで、接合界面での励起キャリアの挙動と寿命を同時に決定し、 C_{60}/TiO_2 が太陽電池材料としてなぜ有効であるのかを明らかにした。

元素選択的にキャリアを追跡できる TRXPS は、ドナー分子, アクセプター分子, 電極基板といった多様な要素から構成される有機太陽電池のような材料で、光励起キャリアの生成から消失までの過程が“どこで起こり”, その“時間スケール”がどのくらいになるかを突き止める非常に強力な手段となる。技術的には発展途上であるが、将来的にはキャリアダイナミクス研究の標準ツールになる可能性を秘めている。

【参考文献】

- [1] F. Polack et al., *AIP Conf. Proc.* **1234**, 185 (2010). [2] M. Ogawa et al., *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 023109 (2012). [3] S. Neppel and O. Gessner, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **200**, 64 (2015). [4] S. Yamamoto and I. Matsuda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 021003 (2013). [5] K. Ozawa et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1953 (2014). [6] R. Yukawa et al., *Appl. Phys. Lett.* **105**, 151602 (2014). [7] K. Ozawa et al., submitted to *Org. Electron.*