

光電変換素子における新奇波長識別現象の機構解明と機能発展

応用化学専攻 物質機能化学コース
佐伯研究室 小林 泰

1. 研究背景

光電変換素子の出力特性は一般に Shockley ダイオード式に従うため、照射強度で大きく変化するがバンドギャップエネルギー以上での波長選択性はない。しかし当研究室では、 TiO_2 / $\text{SbSI:Sb}_2\text{S}_3$ / PCPDTBT の構造を持つ n-i-p 型光電変換素子において、照射波長に応じて電圧が可逆に変化する新現象 Wavelength-dependent photovoltaic effect (WDPE) を見出した (Fig.1)^[1]。本現象の機構についてはこれまでに一定

の知見が得られているものの、解明にはまだ遠かった。加えて本現象は単一素子による波長識別を初めて実現したものであり、さらなる発展が期待される。しかし波長の識別だけでは応用先としてはかなり限られており、様々な。本研究では光電気特性評価や各種分光を用いた WDPE の機構に関する調査を行い、それに基づく波長応答の高速化および機能の発展に取り組んだ。

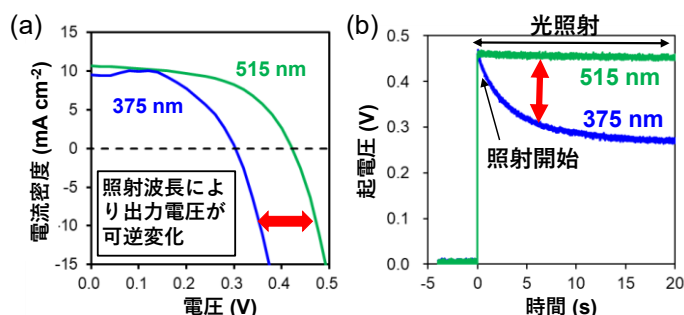


Fig.1 375 nm もしくは 515 nm 光照射時の $\text{SbSI:Sb}_2\text{S}_3$ 太陽電池の (a) J - V 曲線。 (b) 出力電圧の経時変化。

2. WDPE の機構調査

WDPE の湿度依存性を評価することにより、高湿度中で測定を行うと応答性が大幅に向上することを見出した (Fig.2(a))^[2]。この結果は水分子の存在が WDPE の発現に重要であることを示唆している。また、電圧の波長依存性測定から 400 nm 付近から電圧低下が起ることが分かった。 TiO_2 による光吸収が WDPE 発現の必要条件であることが分かった (Fig.2(b))。以上のことから WDPE の原理について、UV 光照射時に TiO_2 表面に吸着した H_2O 分子が光触媒反応により分解され、生成した H^+ や OH^- が一時的な電荷トラップとして作用する機構を提案した (Fig.2(c))。

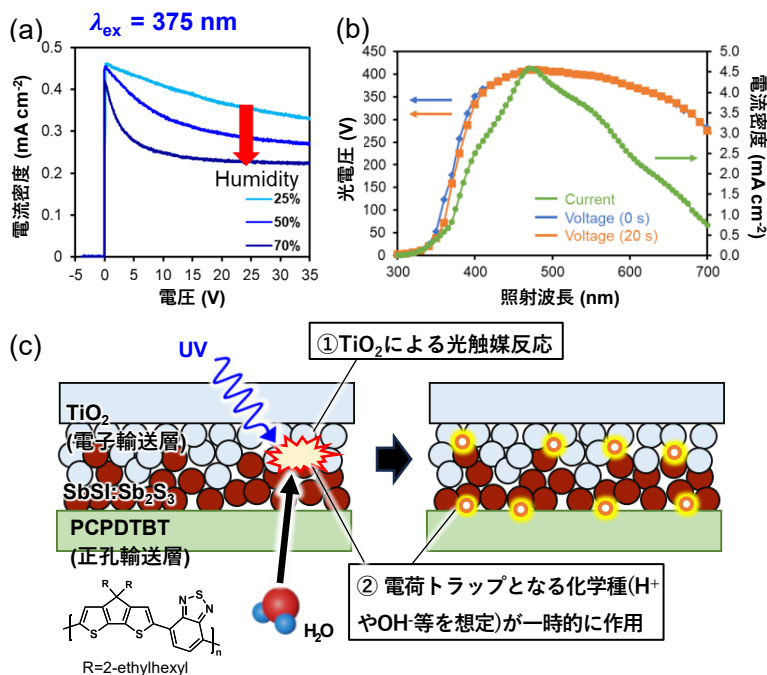


Fig.2 (a) WDPE の湿度依存性。 (b) 光電圧変化の波長依存性。 (c) WDPE の仮説機構。

3. 波長応答機能の発展

次に WDPE の機構から着想を得た新原理光電気メモリの創成を試みた。素子設計としては TiO_2 上に光触媒反応を起こし得る物質を「中間層」として成膜する。初期状態では可視吸収層で生成したキャリアが中間層にブロックされるために電流がほとんど流れない。そこに紫外光を照射すると中間層が TiO_2 からの光触媒反応によって変質し、新たにエネルギー準位が生成することでその準位を介して電荷輸送が可能となる。この状態に対して可視光を照射すると中間層が可視吸収層から逆反応の光触媒反応を受けることで元の状態に戻り、電流がほとんど流れない状態に戻る。このような照射波長によってスイッチング可能なメモリの創成を目的として研究を行った。

Fig.4 に実際に試作した素子の挙動を示す。中間層には ZnCl_2 を用いた。初期状態では可視光照射により低い電流値となった。その後紫外光を照射し、再度可視光を照射すると初期状態よりも大幅に電流値が大きくなった。さらにこの素子は約 6 時間暗状態で保存した後でも大きな電流値を示した。一方で可視光を連続で照射すると、約 1 分で元の電流値まで低下することも確認した。このように紫外光照射による

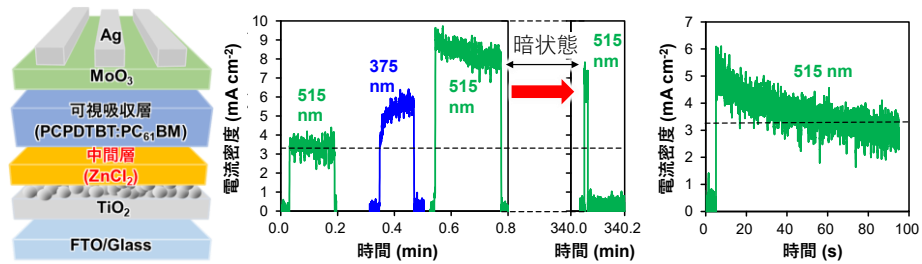


Fig. 4 (a) 中間層を導入した素子の構造。(b) 紫外光照射前後での可視光による電流値の変化。(c) 可視光の連続照射時の電流値の変化。

書き込みおよび可視光照射によるデータ消去が可能な、光でスイッチングが可能な新概念光電気メモリとしての実現可能性を示した。さらに本メモリは現段階で約 20 ns 程度の読み出し時間を実現できており、これは現在広く用いられているフラッシュメモリの数倍速い読み出し時間である。このように光を用いた高速読み書きが可能な新たなメモリとしてさらなる発展が期待される。

4. 結論

以上のように、本研究では光電変換素子が示す特異な波長応答現象の機構解明に取り組み、 TiO_2 への水の吸着および紫外光照射時の光触媒反応が重要であることを見出した。その機構を基に波長応答の高速化を達成した。また、この機構を応用した新原理光電気メモリの概念実証にも成功した。

5. 参考文献

- [1] R. Nishikubo, S. Li, A. Saeki, *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2201577.
- [2] T. Kobayashi, R. Nishikubo, Y. Chen, K. Marumoto, A. Saeki, *Adv. Funct. Mater.* **2024**, *34*, 2311794.

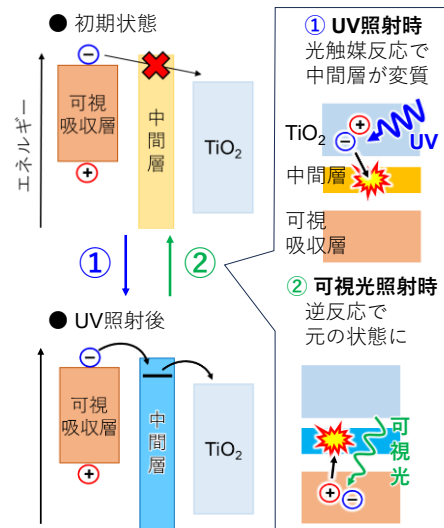


Fig.3 WDPE の機構から着想を得たメモリの駆動原理。