

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：82401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22543

研究課題名（和文）光物質複合状態による電荷分離過程の新規制御法の確立と応用

研究課題名（英文）Manipulation of charge-transfer process under light matter hybridized state

研究代表者

岡田 大地（OKADA, DAICHI）

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・特別研究員

研究者番号：10880346

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：光起電力効果は、太陽電池や光センサーなど現代社会に必要な物性である。光起電力は、主にP-N界面を利用した電荷分離過程から生じる。また近年では、対称性の破れた物質が示すバルク光起電力効果も注目されている。本研究では、光共振器が作り出す光と物質の複合状態が、それら過程にどのような影響を与えるのか評価を行なった。光共振器中にて、P3HT/PCBMの混合薄膜のキャリア寿命をマイクロ波伝導度測定により行なった。しかしながら、共振器中、外において大きな違いは得られなかった。一方で、バルク光起電力効果においては、特性向上に重要な二次的非線形光学効果を、光共振器にて一桁ほど増大できることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、光と物質の強結合を用いた物性制御法が注目されはじめている。強結合状態とは、光共振器中において生じる光と物質の複合状態である。強結合状態の理解は、共振器を用いた自在な物性制御術を生み出すこととなり、サイエンスの発展に貢献する。本研究では、光起電力効果に対する基礎的な知見を得ることができた。特に非線形光学応答の増大は、現在注目されているバルク光起電力効果の高効率化につながると期待できる。

研究成果の概要（英文）：The photovoltaic effect is an essential properties for modern society. It arises mainly from the charge separation process at the P-N junction. On the other hand, bulk photovoltaic effects exhibited by symmetry-breaking materials have also recently attracted attention. In this study, we investigate how the light-matter hybridized state which are generated by coherent coupling between light and matter in optical cavity, affects these processes. The carrier lifetime of the P3HT/PCBM mixture was measured by microwave conductivity measurements under light-matter hybridized state. However, no significant difference was found between inside cavity and outside cavity. On the other hand, we reveal that the second-order nonlinear optical effects, which are important for improving the bulk photovoltaic effect, is possible to be increased by one order of magnitude inside the optical cavity.

研究分野：光化学

キーワード：光化学 光起電力 電荷分離 非線形光学応答

## 1. 研究開始当初の背景

光共振器が持つ光の共振モードと分子が持つ電子遷移状態の間で互いにコヒーレントなエネルギー交換が行われる時、光と物質の複合状態である光-物質強結合状態が形成される(図1)。強結合状態は、元来、物質と光の準ボーズ粒子的性質による、ボーズ凝縮や超流動性など、量子物理学の領域において注目されていた。しかし、近年では、物質の状態そのものを変化させる新しい物性制御術としての期待が高まっている。例として、強結合状態によって、

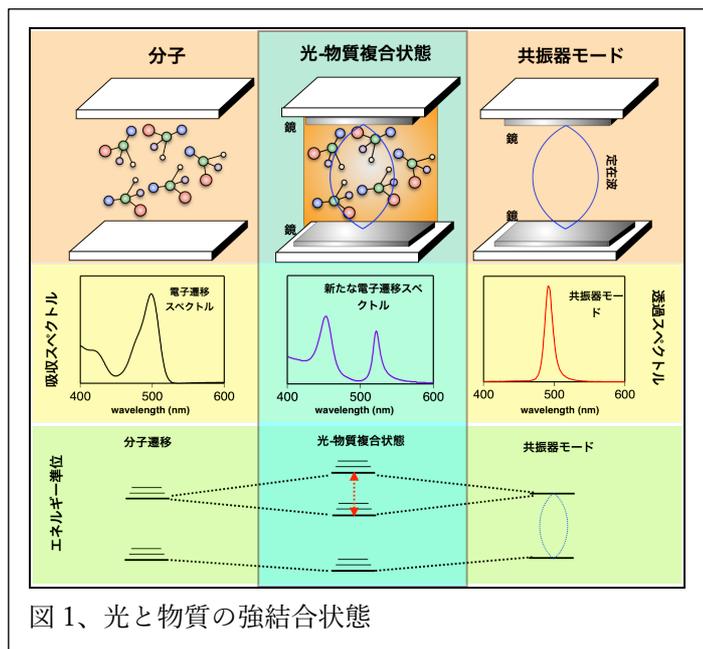


図1、光と物質の強結合状態

光化学反応の変調や、電気伝導度の向上、非線形光学応答の増大などが実現されている。強結合状態の物性制御術としての潜在能力は未だ未知数である。多様な物性に対し、強結合状態がいかに影響を与えるか?その謎を解き明かすことは、共振器を用いた自在な物性制御術を生み出すこととなり、サイエンスの発展に大きく貢献する。

## 2. 研究の目的

光起電力効果は、光のエネルギーを電気エネルギーに変換できる効果であり、太陽電池や光センサーなど様々な光電変換デバイスの基盤となる現象である。これらは、主に P-N 接合に伴う電荷分離過程によって生成できる。また、近年では、P-N 接合を必要としない、対称性の敗れた結晶構造有するバルク物質が示す光起電力効果も注目されている。このような光起電力は一般的に、物質探索や、分子合成、界面設計など、化学的なアプローチによって高効率化が実現している。光と物質の強結合状態は、これまでの主流とは異なる、新しい手法として、光起電力効果の特性向上に寄与すると期待できる。そこで、本研究では、強結合状態が及ぼす光起電力効果への影響を調査すると共に、その特性向上を目指し研究を遂行した。

## 3. 研究の方法

有機薄膜太陽電池に利用される最も代表的なドナー/アクセプター分子である P3HT および PCBM の混合膜を用いて、強結合状態が与える電荷分離過程への影響を調査した。2枚の金属ミラーを用いることで、共振モードと P3HT の電子遷移を重ね合わせ強結合状態を実現した。マイクロ波を用いた伝導度測定により、光学的にキャリアの挙動の評価を行った。また、近年着目されているバルク光起電力効果向上につながる知見を得るため、二次の非線形光学効果の評価も行なった。キラリティ有するペロブスカイト半導体を調査対象として強結合状態下における、第二次高調波発生過程の評価を行なった。

#### 4. 研究成果

2枚の金属(Ag)ミラーにP3HTもしくはP3HT/PCBM混合膜を挟み、共振器の作成を行なった(図2a,b)。強結合状態の評価は、反射スペクトル測定により行なった。図2cにP3HTのみの角度依存反射スペクトルを示す。ラビ分裂に伴う非常に大きな分裂幅の2つのピークが観測された。ラビ分裂エネルギーは、1.1eVと巨大なラビ分裂エネルギーを示すことが明らかになった。P3HTが有する遷移エネルギーの50%以上であり、超強結合状態に匹敵する結合状態である。また超強結合状態特有であるラビ分裂ピークのフラットな分散カーブが観測された(図2d)。

PCBMを混合した際においても、ラビ分裂は反射スペクトルより観測された。PCBMの混合量が増大するにつれ、共振器内部におけるP3HTの分子数が現象するため、ラビ分裂エネルギーが減少していく様子が確認された(図2e,f)。しかしながら、30wt%PCBMを混合した際においても、0.8eVと非常に大きな分裂エネルギーを示すことが明らかになった(図2e,f)。

作成した薄膜は、マイクロ波を用いた伝導度測定によりそのキャリア寿命の評価を行なった。その結果、共振器外の薄膜と共振器中(強結合状態)の薄膜においてキャリア寿命に大きな違いは現れなかった。しかしながら、一般的に物質と金属電極界面においてキャリアトラップの影響が現れるが、強結合中における試料は、薄膜全面を金属ミラーにて覆われているにも関わらず、薄膜同様のキャリア寿命を示す。そのため、強結合状態によってキャリア寿命が増大している可能性もある。今後は、素子の電気特性や過渡分光などからも強結合中におけるキャリアダイナミクスの評価を行なっていく予定である。

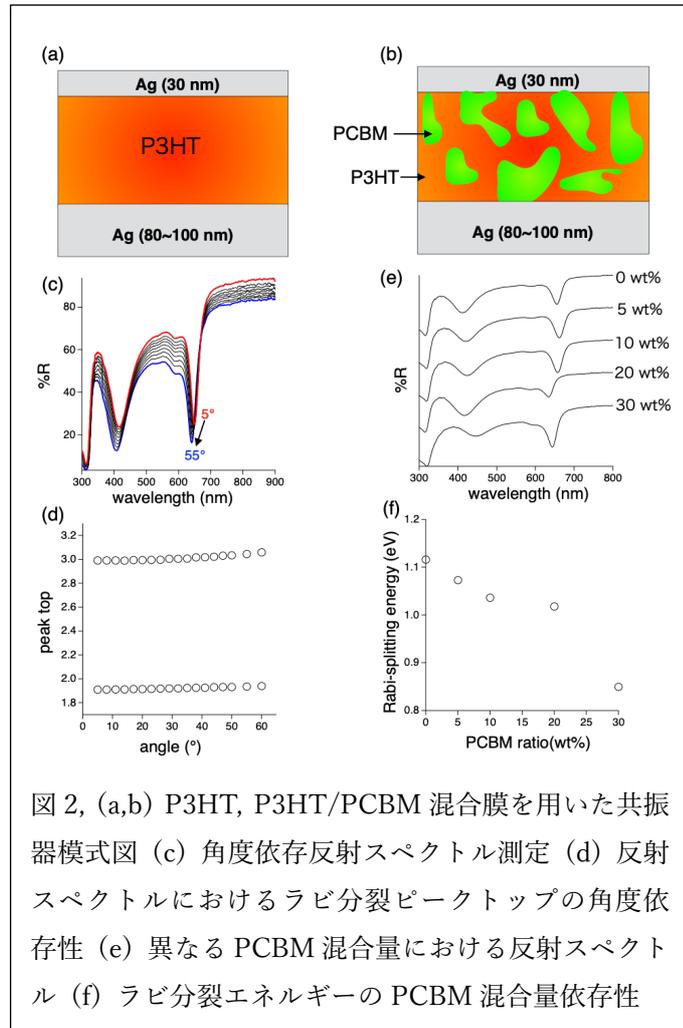


図2, (a,b) P3HT, P3HT/PCBM 混合膜を用いた共振器模式図 (c) 角度依存反射スペクトル測定 (d) 反射スペクトルにおけるラビ分裂ピークトップの角度依存性 (e) 異なる PCBM 混合量における反射スペクトル (f) ラビ分裂エネルギーの PCBM 混合量依存性

また、本研究では、電荷分離によって生じる起電力効果とは異なる、バルク光起電力効果の効率向上実現に向けた基礎的知見を得るための実験も行なった。バルク光起電力効果は、対称性の敗れた結晶構造が、P-N 接合などを必要とせず起電力を生成する過程であり、その根本には、対称性の破れから生じる二次の非線形光学効果が密接に関与している。そこで、第二次高調

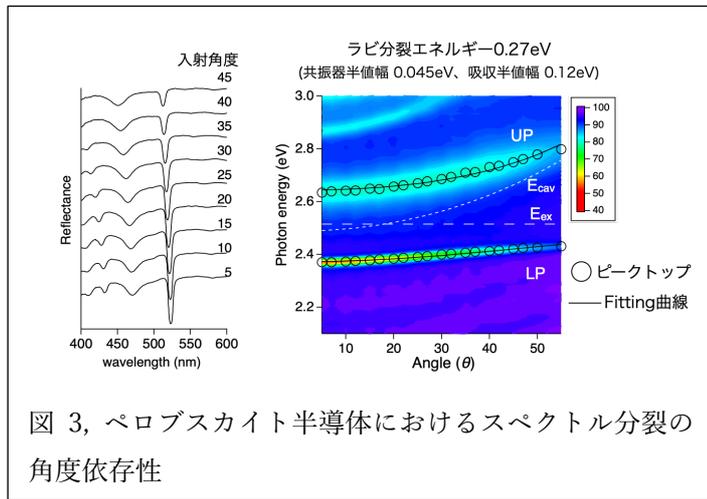


図 3, ペロブスカイト半導体におけるスペクトル分裂の角度依存性

波発生を評価することにより、強結合状態が与える二次の非線形光学効果に及ぼす影響の評価を行なった。キラリティを有するペロブスカイト半導体に着目し、まず共振器の作成を行なった。共振器には、片面に誘電体多層膜ミラー、もう片面に銀ミラーを用いた共振器を作成した。その結果、図 3 に示すよう明確な二つの分裂したピークが観測され、ラビ分裂エネルギー0.27eV と比較的大きな値を示した。また反射スペクトルの角度依存性より得られた分裂ピークの分散挙動は、調和振動子モデルにてフィッティングが可能であり、強結合由来の分裂であることが明確となった(図3)。続いて、強結合状態下における第二次高調波発生の評価を行なった。実験としては、近赤外~赤外の波長可変パルスレーザーを用いて試料を励起し、試料から発生する励起光二倍波の強度を分光器および光子カウンティングを用いて検出した。その結果、強結合状態における試料において、高波長側の分裂エネルギー帯にて、第二次高調波発生効率が元々の薄膜と比較し、一桁ほど向上

することが明らかになった(図 4a)。またこれはポラリトン準位を形成する励起子および光子の割合によって変化することが明らかになった(図 4b)。このような、二次の非線形光学効果の増大は、バルク光起電力効果の効率向上にも寄与することが期待できる。

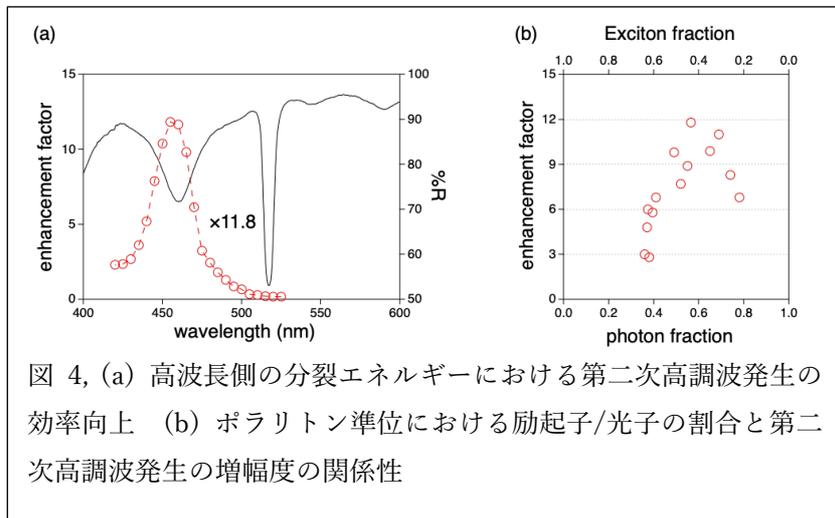


図 4, (a) 高波長側の分裂エネルギーにおける第二次高調波発生効率向上 (b) ポラリトン準位における励起子/光子の割合と第二次高調波発生増幅度の関係性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 岡田 大地、 荒岡 史人
2. 発表標題 光共振器中における有機・無機ハイブリッドペロブスカイトのキラル非線形光学効果の評価
3. 学会等名 応用物理学会第69回春季学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------