

審査の結果の要旨

氏名 河合 宏 樹

本論文は『First-Principles Study on Photoenergy Conversion in Semiconductors using Density-functional and Many-body Perturbation Theories (密度汎関数及び多体摂動理論を用いた半導体における光エネルギー変換に関する第一原理的研究)』と題し、全5章からなる。半導体中の光エネルギー変換過程に関する基礎的研究は、太陽電池や光触媒の材料開発において非常に重要である。第一原理計算は物質の理論的な電子構造を与える手法であり、実験的な分析手法とともに物性の解析に広く用いられている。申請者は第一原理計算手法として密度汎関数理論 (DFT) と多体摂動理論 (MBPT) を組み合わせ、光エネルギー変換過程において重要となるバンドギャップ、バンドベンディング、及びキャリア寿命について研究を行った。その結果、これらの特性を支配する要因を原子レベルで明らかにし、半導体材料の光エネルギー変換過程について理論的評価が可能であることを示した。

第1章は序論であり、光エネルギー変換システムである太陽電池と光触媒について概説している。それらにおいて共通する基礎過程である光吸収とキャリア拡散を向上するため、光吸収材料のバンドギャップ、バンドベンディング、キャリア寿命が重要であることを説明している。また、これらの物性を調べるための手法として DFT 及び MBPT が有効であることを説明している。

第2章では、本論文で用いている DFT と MBPT の理論について説明している。MBPT においては、多体相互作用として電子間相互作用を考えた場合における GW 近似と、電子 - 正孔相互作用を考えた場合の Bethe-Salpeter Equation (BSE) について説明している。

第3章では、水分解型光触媒 GaN:ZnO について、そのバンドギャップ及びバンドベンディングと固溶体構造の関係について論じている。GaN:ZnO は可視光照射下で水の全分解反応を起こす材料として知られているが、GaN 及び ZnO は可視光を吸収しないワイドギャップ半導体である。固溶によって可視光応答が発現する機構については、こ

れまで多くの研究が行われているにも関わらず未だ議論が続いている。バンドギャップの縮小が起こる機構について DFT 及び MBPT を用いて調べている。DFT を用いたスラブモデルの計算からバンド端エネルギーを求めた結果、ZnO を GaN にドーピングすることで、伝導帯下端 (CBM) の低下と価電子帯上端 (VBM) の上昇の双方によってバンドギャップが縮小することを明らかにした。VBM は空間的に局在した N 2p - Zn 3d からなる反結合性軌道であり、そのエネルギーは結晶中の Zn-N 結合量や結合長によって支配されることを見出した。さらに様々な固溶体バルクモデルについて GW 近似及び BSE 計算を行い、定量的精度で励起状態を求めた。その結果、GaN-rich 組成と ZnO-rich 組成では異なる局所構造を持つモデルによって実験結果が再現され、組成の変化によって異なる固溶構造が形成されている可能性を示唆している。また、GaN:ZnO は表面が酸化しているという既往の実験結果を受け、表面が O-rich 組成かつバルク領域が Zn-rich 組成となるスラブモデルについて調べた結果、局所的な p-n 接合の形成によってバンドベンディングが起き得ることを発見した。このような現象は、アニオン及びカチオンが共ドーピングされた系に特有な電荷分離機構と考えられ、光触媒反応機構について重要な示唆を与えている。

第4章では、MBPT によって電子 - フォノン相互作用を取り扱うことで、半導体中のキャリア寿命について研究した結果について論じている。本手法の基づく理論について説明した後、閃亜鉛鉱型 GaN について、電子 - フォノン相互作用がバンドギャップ及び光吸収スペクトルにもたらす影響を提示している。次に、長寿命なホットホールの存在が実験的に報告されているペロブスカイト型太陽電池材料 APbI_3 ($\text{A}=\text{CH}_3\text{NH}_3, \text{Cs}$) におけるキャリア緩和のメカニズムについて考察している。 CsPbI_3 及び PbI_3 骨格の電子状態及びキャリア寿命の計算結果を比較した結果、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解明した。さらに A サイトカチオンを変化させた場合も状態密度に大きな変化はないことから、寿命の長いホットホールが APbI_3 に一般的にみられる可能性を示唆している。

第5章は総括であり、本論文の結果をまとめ、理論的に光エネルギー変換過程を解明するための更なる展望を述べている。

以上のように本論文は、DFT法とMBPT法を現実の材料系に適用し、光エネルギー変換過程に関わる様々な物性をミクロスケールの電子特性、構造特性の観点から明らかにした。本論文で得られた理論的知見は、材料設計の理論化学、及び化学システム工学に大きく貢献する。

よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。