

## 電気伝導を光で測る – 太陽電池から相転移まで –



研究ノート

芦田 昌明\*

Optical detection of electrical conductivity –solar cell and phase transition–

Key Words : electrical conductivity, terahertz wave, cathodoluminescence, solar cell, phase transition

### はじめに

電気伝導を測るには通常、電極付けが必要である。しかし、物質に光を当てる、あるいは物質から発生する光を検出することで、電極なしに伝導特性の評価が可能である。可視光より遥かに波長の長いテラヘルツ光は、 $10^{11}$  Hz から  $10^{13}$  Hz 程度の、非常に周波数の高い電波であり、その周期であるピコ秒 ( $1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$ ) 程度のパルス波を発生できる。従って、テラヘルツパルスを用いると非常に短い時間に生じる伝導現象を捉えることが可能となる<sup>1)</sup>。

一方、走査電子顕微鏡で物質表面を観測する際、二次電子以外に発光も生じるが、これはカソードルミネッセンスと呼ばれ、ナノスケールの構造観察と同時に電子の状態を調べる手法として知られている<sup>2)</sup>。カソードルミネッセンスの援用によって、金属絶縁体転移等の相転移現象を高い空間分解能で観察（可視化）することができる。

このような電極を用いない、高い時間分解能をもつ伝導測定、及び高い空間分解能をもつ伝導測定（マップング）を紹介する。

### テラヘルツ時間領域分光法による電気伝導測定

テラヘルツパルスは電波計測と同様に、電場の時間応答を直接観測することができ、そのフーリエ変換によって周波数すなわちエネルギーに対する振幅

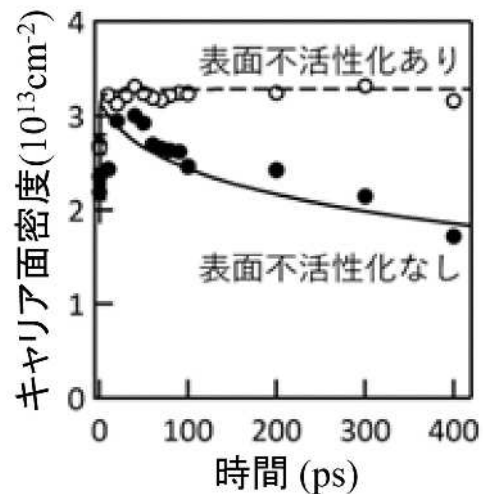


図1 Si結晶に紫外光(4.66 eV)を照射した際に発生した電子の面密度の時間応答。異なる表面状態の二種類を比較した<sup>4)</sup>。

や位相のスペクトルを求めることが行われる。これを時間領域分光法と呼ぶ。これを用いてテラヘルツ周波数域の透過あるいは反射スペクトルを測定することで、電気伝導に関わる電子や正孔の性質、密度などが評価できる<sup>1)</sup>。電極不要なこと以外に、冒頭で述べた高い時間分解能も特徴の一つである。従って、光照射後の電子の振る舞いを詳細に調べることができ、太陽電池の研究にもってこいである。

図1は太陽電池材料として最もよく使われるSi結晶に、紫外光パルス照射後に発生した電子の密度が時間と共にどう変化するかを調べた実験結果の一例である<sup>3,4)</sup>。通常は表面を不活性化して、発生した電子が表面に捕獲されたりすることを抑制するが、そうした処理を行わない場合、速やかに電子密度が減少する、すなわち電極に到達する前に消失してしまい、変換効率が悪くなることが分かる。注目すべきは、光励起直後(時間0 ps)の光生成電子密度は表面処理すなわち試料の良し悪しによらないことである。電極から取り出された電流を計測す



\* Masaaki ASHIDA

1964年5月生まれ  
 京都大学大学院理学研究科物理学第一専攻博士後期課程中退 (1991年)  
 現在、大阪大学 大学院基礎工学研究科 物質創成専攻 未来物質領域 教授  
 京都大学博士(理学)  
 光物性物理学、レーザー分光学  
 TEL : 06-6850-6506  
 FAX : 06-6850-6509  
 E-mail : ashida@mp.es.osaka-u.ac.jp

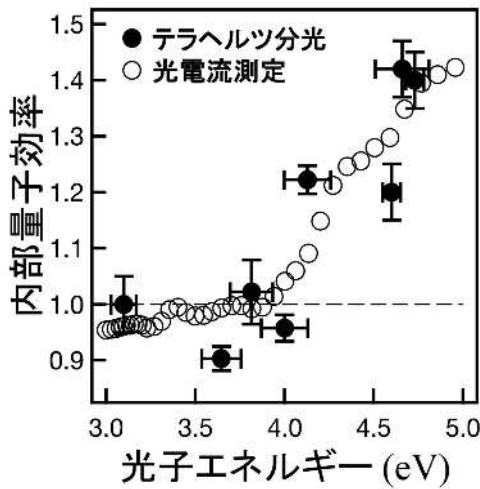


図2 Si結晶の内部量子効率の励起光エネルギー依存性  
電極による光伝導測定の数値とこれまでの文献値を示す<sup>4)</sup>。

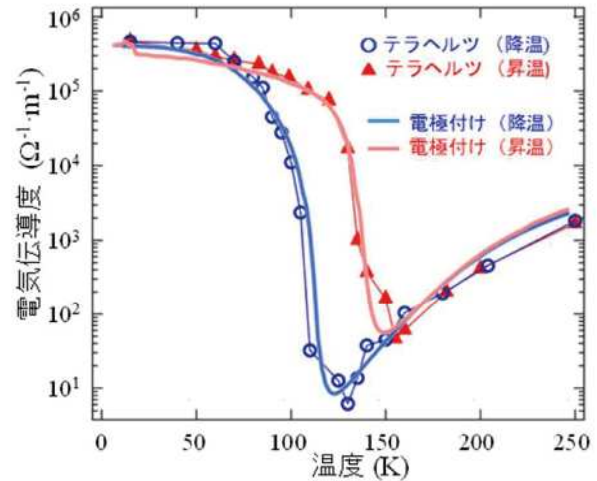


図3 Mn酸化物薄膜の電気伝導度の温度依存性 四端子法の結果(実線)とテラヘルツ分光による結果(○▲)の比較<sup>8)</sup>。

る通常の変換効率の測定は、諸過程が結晶内で生じた後の結果のみを評価しているが、この手法では不純物や欠陥などを極限まで減らした場合の原理的な最大変換効率が推定可能である。

上記の特徴を活かして、いわゆるキャリア増殖を調べた結果を図2に示す。内部量子効率は、1つの入射光子に対して何個の電子正孔対が生成するかの効率であり、1を超える効率は電子正孔対の増殖を意味する。この様子を、光照射直後の電子密度の励起エネルギー依存性を測定することで求めた<sup>3,4)</sup>。電極付けを伴う光伝導測定の結果は論文によってばらつきが大きい、最も信頼性が高いとされるものとよい一致が見られている。

さらに、実際の太陽電池構造に対してもテラヘルツ時間領域分光法の適用を進めている。GaAs系による高効率太陽電池は複数の層からなる構造をとるが、その活性層のキャリア密度の評価<sup>4,5)</sup>や内部電場の様子を明らかとした<sup>6)</sup>。また、可視光領域の測定ではあるが、やはり短パルス光源を用いた実験で、Siに匹敵する変換効率で注目されるハロゲン化鉛ペロブスカイトナノ粒子のキャリア増殖も見出した<sup>7)</sup>。ナノ粒子に電極を付けるのは困難であり、分光測定が重宝される。

電極付けが不要という特徴を活かして、いわゆる強相関電子系の代表である遷移金属酸化物に適用した結果を以下に述べる。こうした物質系は、温度や磁場などの環境を少し変化させるだけで金属絶縁体転移が生じることが知られている。転移の際、桁違

いに大きな伝導度の変化が生じることから、スイッチ、メモリーやセンサーへの応用が期待されている。我々は、代表的なマンガン酸化物(La,Pr,Ca)MnO<sub>3</sub>薄膜において、図3に示すように金属状態と絶縁体状態の途中の伝導変化を捉えることに成功した<sup>8)</sup>。テラヘルツ透過測定により、光学伝導度スペクトルが得られる<sup>9)</sup>が、その周波数を0とする外挿によって電気伝導度を見積ることができる。得られた値と電極付けによる伝導度はよく一致していることが明らかである。低温における金属状態から100 K付近以上で絶縁体状態へ転移する途中では、金属相と絶縁体相が共存しているため、その状態を反映して抵抗値が数桁変化している。また、降温と昇温で振る舞いが異なるヒステリシスが見られる。

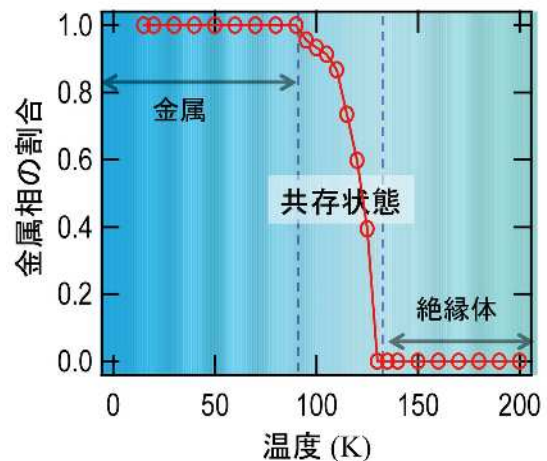


図4 Mn酸化物薄膜における金属相割合の温度変化<sup>8)</sup>  
実線は変化の様子をわかりやすくするためのものである。

さらに、詳細は省略するが、テラヘルツ周波数域の光学伝導度スペクトルを解析することにより、相転移に伴う金属相と絶縁体相の存在比を推定できる。その結果を図4に示す<sup>8)</sup>。これは単なる電気伝導測定からは得られない情報であり、テラヘルツ分光の威力を示す結果と言える。本当に2つの相がこのような割合で存在しているか、その様子を可視化する手法を次節で紹介する。

### カソードルミネッセンスによる金属絶縁体転移可視化

金属絶縁体転移における金属相と絶縁体相の共存の様子を直接観測することが求められるが、テラヘルツ光の波長は数百 $\mu\text{m}$ と長く、回折限界の制限で微小構造の測定は困難である。そこで、我々は空間分解能が極めて高い電子顕微鏡を伝導特性の可視化に使用することを考案した。表面構造の観測に使用される走査電子顕微鏡では、ナノメートルスケールの領域に電子線を照射し、その位置を走査しながら発生する二次電子を計測することで表面形状を測定する。電子線照射により発光も生じることがあり、カソードルミネッセンスと呼ばれている。これを分光することで発光する物質の電子状態を高い空間分解能で研究することができるが、我々は非発光体に適用できる方法を考案した。図5に概要を示す通り、被測定物質の表面に発光体を塗布し、物質と発光体間のエネルギー移動によるカソードルミネッセンススペクトルの変化から、物質の電子状態の相違を可視化するものである。具体的には、金属相の直上に位置する発光体、例えば色素はエネルギー移動によって消光するため、発光スペクトルの強弱で金属相と（消光が見られない）絶縁体相を電子顕微鏡の空間分解能で可視化することができる。

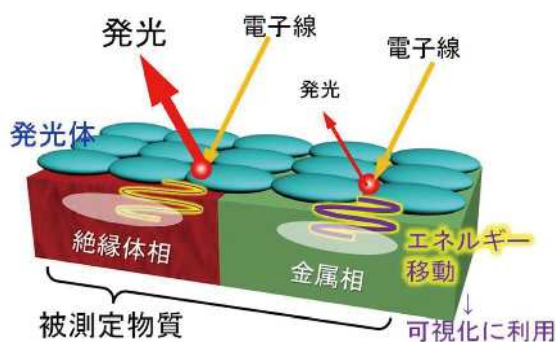


図5 エネルギー移動を利用したカソードルミネッセンス顕微鏡法の概念。発光の強弱で物質相を同定する。

実際に、上記の方法を前節のMn酸化物のナノワイヤー構造に適用した結果が図6である<sup>9)</sup>。金属相と絶縁体相のサブミクロンスケールでの観測に成功した。この様子を反映した電気伝導特性の温度変化も確認され、この新手法の有効性が明らかとなっている。

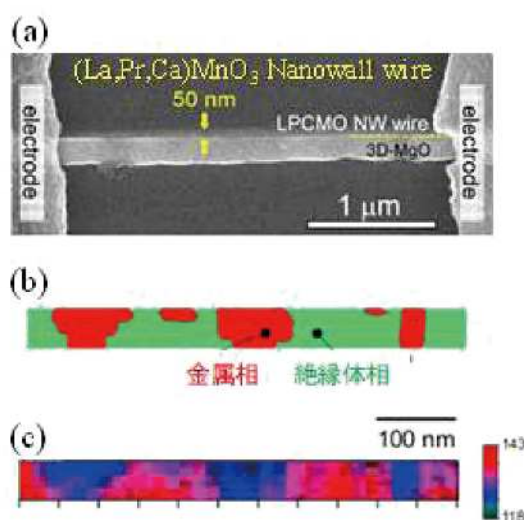


図6 (a) Mn酸化物ナノ構造の走査電子顕微鏡像、(b) 相分離の模式図、(c) 色素発光の強度で可視化した像<sup>9)</sup>

### おわりに

電気伝導特性を評価する新たな分光法を紹介した。今後、数多くの物質に適用していく予定である。

本研究は、研究室の永井正也准教授、招へい准教授の滋賀県立大学一宮正義准教授や招へい教員の大阪歯科大学松原英一講師、産業科学研究所の服部梓助教、田中秀和教授の他、京都大学化学研究所の金光義彦教授、東京大学物性研究所の秋山英文教授ら数多くの方々との共同研究によるものである。

### 参考文献

- 1) 芦田昌明, 光科学の世界 (大阪大学光科学センター編), 4.3 朝倉書店 (2014).
- 2) M. Ashida and T. Itoh, Part C Measurement Methods for Materials Properties 11, Optical Properties, Springer Handbook of Materials Measurement Methods, Springer (2006).
- 3) G. Yamashita, *et al.*, Applied Physics Letters **105**, 231118 (2014).
- 4) 山下元気, 松原英一, 永井正也, 芦田昌明, 光アライアンス **28**, 43 (2017).

- 5) G. Yamashita, *et al.*, Applied Physics Letters **110**, 071108 (2017).
- 6) K. Miyagawa, *et al.*, Applied Physics Letters **113**, 163501 (2018).
- 7) C. de Weerd, *et al.*, Nature Communications **9**, 4199 (2018).
- 8) T. V. A. Nguyen, *et al.*, Applied Physics Letters **105**, 023502 (2014).
- 9) A. N. Hattori, *et al.*, Nano Letters **15**, 4322 (2015).

