

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 28日現在

機関番号： 12102

研究種目： 挑戦的萌芽研究

研究期間： 2010～2011

課題番号： 22656004

研究課題名（和文） 光アシストによる二酸化炭素からの糖の合成

研究課題名（英文） Photo-assisted synthesis of glucide form carbon dioxide

研究代表者

秋本 克洋（AKIMOTO KATSUHIRO）

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号： 90251040

研究成果の概要（和文）：

ホルムアルデヒドから糖の合成を、植物の光合成再現ではなく、半導体上の光反応で実現することを目的とした。用いる半導体として、n型が容易な GaN, ZnO, p型が容易な NiO, Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS)などの作成手法の確立を行った。

p-n接合形成を行ったが、ZnO/CIGS以外の系では良質な界面を形成することが困難でバッファ層の挿入が必要であることが分かった。バッファ層材料探索を続けるとともにp-n接合を使わず半導体と白金電極との組み合わせでホルムアルデヒドを出発物質として紫外線照射を行いヒドロキシアセトアルデヒドの生成を試みた。微量ながら検出に成功したが光反応による形成かどうか、再現性、効率向上など今後の検討が必要である。

研究成果の概要（英文）：

Photo-synthesis of glucide using semiconductor surface was conducted. Used semiconductors were GaN and ZnO for n-type material, and NiO and Cu(In,Ga)se₂ for p-type material. The p-n junction properties were not good except for ZnO/CIGS system, suggesting an importance of inserting buffer layer. Several kinds of buffer layer material have been examined together with the experiments of photo-synthesis using semiconductor and metal electrode. Using ZnO and Pt electrode, a faint amount of hydroxy-acetaldehyd was detected, however, it is necessary to confirm the reproducibility.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合 計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2010年度 | 1,600,000 | 0 | 1,600,000 |
| 2011年度 | 1,400,000 | 420,000 | 1,820,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総 計 | 3,000,000 | 420,000 | 3,420,000 |

研究分野： 応用物理学

科研費の分科・細目： 応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード： 新エネルギー、光触媒、半導体、有機合成

1. 研究開始当初の背景

植物で行なわれている光合成は光化学反応とカルビン回路に大別できるが複雑な反応の組み合わせになっており、そのまま真似ることは困難である。しかしながら、 CO_2 から糖を生成する技術は CO_2 の固定、化学エネルギー貯蔵、食物資源をはじめ化学工業の炭素源といった観点から大きな期待がかけられている。工業的手法においても太陽エネルギーの利用で糖合成することができれば環境に負荷をかけない技術となる。

すでに、光化学的手法により、ルテニウム錯体、レニウム錯体、酸化チタンなどの光触媒を用いて CO_2 を還元しホルムアルデヒド(H_2CHO)やメチルアルコール(CH_3OH)が得られている(J. Am. Chem. Soc. 130, 2023 (2008), Inorg. Chem. 44, 2326 (2005), Catal. Lett. 80, 111 (2002)など)。しかしながら、これらの原料から糖合成するのは有機化学的合成手法、すなわち、炭素-炭素結合を形成するアルドール反応、ディールズ・アルダー反応、グリニャール試薬による反応等を使わなければならないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、太陽エネルギーと半導体を用いて CO_2 から糖の合成を行う手法の開発を行う。光化学反応を用いて CO_2 を還元しホルムアルデヒド(H_2CHO)やメチルアルコール(CH_3OH)を合成する手法はすでに開発されているため、ホルムアルデヒドから糖を合成を、植物の光合成再現ではなく、半導体上の光反応で実現することを目的とする。ホルムアルデヒド重合にはホルムアルデヒド陽および陰イオンが必要であり、酸化還元反応を促進する材料探索を行う。

3. 研究の方法

半導体表面上で酸化還元反応を促進するため、p-n接合を形成する。まず接合形成のための半導体作成条件を確立する。検討する材料はn型材料としてGa_{0.9}N_{0.1}, ZnO, p型材料としてNiO, CIGSを用いる。」これらはスパッタ法、分子線エピタキシー法等で作成する。ヘテロ接合となるため界面に挿入するバッファ層が必要となり、これらの材料探索も行う。p-n接合あるいは半導体と金属電極との組み合わせでホルムアルデヒドの縮合を行う。

4. 研究成果

様々なバンドギャップを有する材料を作成した。作成した材料は、Ga_{0.9}N_{0.1}, ZnO, NiO, Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS)である。

GaN, ZnOはn型が形成されやすくn型として用い、NiOはp型が形成されやすいためp型材料として用いた。GaNはMBE法で成長した。電子濃度 $10^{17} \sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$ まで変化させた試料を用意した。また、反応種との相互作用を強くすることを期待して励起状態の寿命がマイクロ秒オーダーであるErやEuの希土類を添加したGaNの成長を行った。希土類添加により欠陥が増加する一方、希土類にトラップされるキャリア密度が多くなることを明らかにした。今後これら希土類濃度と酸化還元割合を調べることで希土類の有効性を明らかにする。

ZnO, NiOはスパッタ法で作成した。ZnOはAl添加により電子濃度 $10^{14} \text{cm}^{-3} \sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$ まで、NiOはNa添加によりホール濃度 $10^{14} \text{cm}^{-3} \sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$ までのキャリア濃度制御を達成した。NiOのキャリア濃度制御技術の確立は初めてである。

GaN/NiOおよびZnO/NiO構造をMBEあるいはスパッタ法で作成したが整流特性、光応答特性が悪く、バッファ層を加えることを検討した。ZnO/CIGS系ヘテロ接合太陽電池ではCdSがバッファ層材料として使われており、良好なヘテロ接合が得られていることから、これらのヘテロ接合の界面についてバンド不連続、欠陥、膜厚など基本的情報を得た。バッファ層材料はタイプI型のヘテロ接合を作ることが望ましいことが分かり、ZnO/NiO、GaN/NiOに適する材料探索を継続的にやっている。

GaN/NiOおよびZnO/NiO構造をMBEあるいはスパッタ法で作成したが整流特性、光応答特性が悪く、バッファ層を加えることを検討した。ZnO/CIGS系ヘテロ接合太陽電池ではCdSがバッファ層材料として使われており、良好なヘテロ接合が得られていることから、これらのヘテロ接合の界面についてバンド不連続、欠陥、膜厚など基本的情報を得た。バッファ層材料はタイプI型のヘテロ接合を作ることが望ましいことが分かり、ZnO/NiO、GaN/NiOに適する材料探索を行っている。

バッファ層材料の探索には時間がかかるため、半導体(ZnO, GaN, NiO)とPt電極を用いて酸化還元反応を試みた。ホルムアルデヒド水溶液を出発物質として紫外線照射を行いヒドロキシアセトアルデヒドの生成を試みた。微量ながら検出に

成功したが光反応による形成かどうか、再現性、効率向上など今後の課題である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 10 件)

1. Dependence of Se beam pressure on defect states in CIGS-based solar cells, T. Sakurai, M. M. Islam, H. Uchigashi, S. Ishizuka, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki, and K. Akimoto, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 95, 227-230 (2011). 査読有

DOI: 10.1016/j.solmat.2010.04.036

2. Determination of $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$ defect phase in MBE grown $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ thin film by Rietveld analysis, M. M. Islam, T. Sakurai, A. Yamada, S. Otagiri, S. shizuka, M. Matsubara, S. Niki, and K. Akimoto, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 95, 231-234 (2011). 査読有

DOI: 10.1016/j.solmat.2010.04.026

3. Impact of Cu/III ratio on the near-surface defects in polycrystalline CuGaSe_2 thin films, M. M. Islam, A. Uedono, S. Ishibashi, K. Tenjinbayashi, T. Sakurai, A. Yamada, S. Ishizuka, K. Matsubara, S. Niki, and K. Akimoto, Appl. Phys. Lett., 98, 112105 3 pages (2011). 査読有

DOI: 10.1063/1.3567006

4. Thickness study of Al:ZnO film for application as a window layer in $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ thin film solar cell, M.M.Islam, S. Ishizuka, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki, T. Sakurai, K. Akimoto, Appl. Surf. Sci., 257, 4026-4030 (2011). 査読有

DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.11.169

5. Time-resolved microphotoluminescence study of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, T. Sakurai, K. Taguchi, M. M. Islam, S. Ishizuka, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki, and K. Akimoto, Jpn. J. Appl. Phys., 50, 05FC01 (5 pages) (2011). 査読有

DOI: 10.1143/JJAP.50.05FC01

6. Cu-dependent phase transition in polycrystalline CuGaSe_2 thin films grown by three-stage process, M.M.Islam, A. Yamada, T. Sakurai, M. Kubota, S. Ishizuka, K. Matsubara, S. Niki, K. Akimoto, J. Appl. Phys., 110, 014903 (5 pages) (2011). 査読有

DOI: 10.1063/1.3603022

7. Effect of Ga/Cu Ratio on Polycrystalline CuGaSe_2 Thin Film Solar Cell, M.M. Islam, A. Yamada, T. Sakurai, S. Ishizuka, K. Matsubara, S. Niki, and K. Akimoto, Appl. Optoele., **2011** (2011) 573094. 161. Effect of surface structure on transformation of 4H-SiC by high-temperature annealing, Y. Kawada, T. Tawara, S. Nakamura, M. Gotoh, T. Tawara, N. Iwamura, and K. Akimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 49, 101301 (4 pages) (2010). 査読有, DOI: 10.1143/JJAP.49.101301

8. Suppression of concentration quenching of Er-related luminescence in Er-doped GaN, S. Chen, B. Dierre, W. Lee, T. Sekiguchi, S. Tomita, H. Kudo, and K. Akimoto, Appl. Phys. Lett., 96, 181901 (3 pages) (2010). 査読有 DOI: 10.1063/1.3421535

9. Effect of V/III flux ratio on luminescence properties and defect formation of Er-doped GaN, S. Chen, A. Uedono, S. Ishibashi, S. Tomita, H. Kudo, and K. Akimoto, Appl. Phys. Lett., 96, 051907 (3 pages) (2010). 査読有 DOI: 10.1063/1.3306736

10. Luminescence and energy-transfer mechanisms in Eu^{3+} -doped GaN epitaxial films, S. Higuchi, A. Ishizumi, J. Sawahata, K. Akimoto, and Y. Kanemitsu, Phys. Rev. B81, 035207 (6 pages) (2010). 査読有 DOI: 10.1103/PhysRevB.81.035207

〔学会発表〕(計 25 件)
国際会議

1. DEFECT PHASE CHARACTERIZATION OF $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ THIN FILMS BY RAMAN SCATTERING SPECTROSCOPY” Y. Takabayashi, T. Sakurai, T. Shimizu, A. Yamada, S. Ishizuka, S. Niki and K. Akimoto, 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference, December 1, 2011, Fukuoka, 3B-3O-04.

2. CHARACTERIZATION OF $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ THIN FILM SOLAR CELLS BY TWO WAVELENGTH EXCITED PHOTO-CAPACITANCE SPECTROSCOPY, A. Gupta, N. Hiraoka, T. Sakurai, A. Yamada, S. Ishizuka, S. Niki and K. Akimoto, 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference, November 29, 2011, Fukuoka, 2D-3P-01.

3. (招待講演) Relationship of CIGS growth

condition and defect properties, T.Sakurai, M.M.Islam, S.Ishizuka, A.Yamada, H.Shibata S.Niki, K.Akimoto, The 1st International Conference on CIGS Solar Cells and Electronic Materials, October 14, 2011, Taipei, Taiwan.

4. Influence of Ga/III ratio on defect properties of Cu(In,Ga)Se₂, Takeaki Sakurai, Monirul Muhammad Islam, Hideyuki Uehigashi, Shogo Ishizuka, Akimasa Yamada, Koji Matsubara, Shigeru Niki, and Katsuhiko Akimoto, 14th International Conference on Defects - Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors (DRIP-XIV), September 27, 2011, Miyazaki, C-3.

5. Concentration quenching mechanism in PL of Er doped GaN, S. Chen, T. Sekiguchi, S. Tomota, H. Kudo, T. Sakurai and K. Akimoto, September 19, 2011, E-MRS Fall Meeting, Warsaw, Poland.

6. Study of Carrier Recombination Processes in Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ using Time-resolved Micro-photoluminescence Measurement, T. Sakurai, K. Taguchi, M. M. Islam, S. Ishizuka, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki, K. Akimoto, MRS Workshop Series 2010, October 5, Denver, Colorado, U.S.A., BP6.1.

7. Time-Resolved Microphotoluminescence Study of Cu(In,Ga)Se₂, T. Sakurai, K. Taguchi, M. M. Islam, S. Ishizuka, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki, K. Akimoto, 17th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC-17), September 29, 2010, Baku, Azerbaijan, O7.3.

8. Characterization of defect phase in Cu(In,Ga)Se₂ thin film by X-ray Rietveld Analysis, T. Shimizu, T. Sakurai, M.M. Islam, A. Yamada, S. Ishizuka, K. Matsubara, S. Niki and K. Akimoto, 4th AEARU Advanced Materials Science Workshop, September 1, 2010, Tsukuba P-36.

9. Defect characterization of Cu(In,Ga)Se₂ thin film with varying Ga/III ratio, M. M. Islam, T. Sakurai, A. Uedono, S. Ishizuka, A. Yamada, K. Sakurai, K. Matsubara, S. Niki, K. Akimoto, E-MRS 2010 Spring Meeting, June 10, Strasbourg, France, M-O13.4.

10. (招待講演) Defect Characterization of Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Solar Cell Material Grown by Three-Step Method, K. Akimoto, M. M. Islam, H. Uehigashi, K. Taguchi, T. Sakurai, S. Ishizuka, A.

Yamada, K. Sakurai, K. Matsubara, and S. Niki, The 5th International conference on Nanophotonics, May 23, 2011 Fudan University, Shanghai, China.

11. Quantitative phase analysis of Cu(In,Ga)Se₂ thin film by Rietveld analysis, T. Shimizu, T. Sakurai, M.M. Islam, A. Yamada, S. Ishizuka, K. Matsubara, S. Niki and K. Akimoto, The International Conference on Nanophotonics 2010, June 1, Tsukuba, P-B73.

12. Deep levels in Cu(In,Ga)Se₂ thin film studied by photo-capacitance spectroscopy, N. Hiraoka, T. Sakurai, M. M. Islam, H. Uehigashi, K. Taguchi, S. Ishizuka, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki and K. Akimoto, The International Conference on Nanophotonics 2010, June 2, Tsukuba, P-B76.

国内会議

13. 酸化による Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜太陽電池への影響の評価, 高林悠太郎, 清水泰介, 櫻井岳暁, 山田昭政, 石塚尚吾, 松原浩司, 仁木栄, 秋本克洋, 平成 24 年春季 第 59 回応用物理学関係連合講演会 (早稲田大学, 平成 24 年 3 月 15 日-3 月 18 日)

14. 二波長励起フォトルミネッセンス法による Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜太陽電池の評価, グブタアミット, 平岡則務, 櫻井岳暁, 山田昭政, 石塚尚吾, 仁木栄, 秋本克洋, 平成 24 年春季 第 59 回応用物理学関係連合講演会 (早稲田大学, 平成 24 年 3 月 15 日-3 月 18 日)

15. ラマン散乱分光法による Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜太陽電池の評価, 高林悠太郎, 清水泰介, 櫻井岳暁, 山田昭政, 石塚尚吾, 松原浩司, 仁木栄, 秋本克洋, 平成 23 年秋季 第 72 回応用物理学学会学術講演会 (山形大学, 平成 23 年 8 月 29 日-9 月 2 日)

16. 二波長励起フォトキャパシタンス法による Cu(In,Ga)Se₂ 薄膜太陽電池の評価, アミットグブタ, 平岡則務, 櫻井岳暁, 山田昭政, 石塚尚吾, 仁木栄, 松原浩司, 秋本克洋, 平成 22 年秋季 第 71 回応用物理学学会学術講演会, 平成 23 年秋季 第 72 回応用物理学学会学術講演会 (山形大学, 平成 23 年 8 月 29 日-9 月 2 日)

17. CIGS 太陽電池のポテンシャル組成・欠陥制御から高性能低コスト太陽電池へ, 仁木栄, 石塚尚吾, 小牧弘典, 古江重紀, 柴田肇, 松原浩司, 山田昭政, 寺田教男, 櫻井岳暁, 秋本克洋, 大平俊行, 鈴木良一, 石橋章司, 平成 23 年秋季 第 72 回応用物理学学会学術講演会 (山形大学, 平成 23 年 8 月 29 日-9 月 2 日)

18. 希土類元素 Er を用いた波長変換材料の検討、弓波亮介、羅 顕佳、秋本克洋、櫻井岳暁平成 23 年秋季 第 72 回応用物理学会学術講演会（山形大学、平成 23 年 8 月 29 日-9 月 2 日）

19. ラマン散乱分光法による $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 薄膜の異相評価、清水泰介、櫻井岳暁、山田昭政、石塚尚吾、松原浩司、仁木 栄、秋本克洋、平成 23 年春季 第 58 回応用物理学関係連合講演会（神奈川工科大学、平成 23 年 3 月 24 日-3 月 27 日）

20. 高品質な CIGS 光吸収層の製膜、欠陥制御から太陽電池の高効率化へ、仁木 栄、石塚尚吾、小牧弘典、古江重紀、柴田 肇、松原浩司、山田昭政、大平俊行、鈴木良一、石橋章司、寺田教男、櫻井岳暁、秋本克洋、平成 23 年春季 第 58 回応用物理学関係連合講演会（神奈川工科大学、平成 23 年 3 月 24 日-3 月 27 日）

21. Na 添加による NiO 薄膜の電気特性制御、皆見健史、田之上健司、櫻井岳暁、秋本克洋、平成 23 年春季 第 58 回応用物理学関係連合講演会（神奈川工科大学、平成 23 年 3 月 24 日-3 月 27 日）

22. テラヘルツ時間領域分光法による GaN 薄膜の伝導度測定、玉積英明、服部利明、秋本克洋、平成 23 年春季 第 58 回応用物理学関係連合講演会（神奈川工科大学、平成 23 年 3 月 24 日-3 月 27 日）

23. 陽電子消滅法による $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 薄膜太陽電池の欠陥評価、天神林和樹、窪田翔二、渡邊宏理、上殿明良、Islam Muhammad Monirul、秋本克洋、仁木 栄、石橋章司、平成 22 年秋季 第 71 回応用物理学会学術講演会（長崎大学、平成 22 年 9 月 14 日-9 月 17 日）

24. 時間分解顕微フोटルミネッセンス法による $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 薄膜の光学特性評価、櫻井岳暁、田口桂樹、Monirul Islam、山田昭政、石塚尚吾、松原浩司、仁木 栄、秋本克洋、平成 22 年秋季 第 71 回応用物理学会学術講演会（長崎大学、平成 22 年 9 月 14 日-9 月 17 日）

25. 高温アニールによる SiC 変形におよぼす SiH_4 添加の影響、河田泰之、俵 武志、中村俊一、俵 妙、後藤雅秀、岩室憲幸、秋本克洋、平成 22 年秋季 第 71 回応用物理学会学術講演会（長崎大学、平成 22 年 9 月 14 日-9 月 17 日）

〔その他〕
ホームページ等

<http://www.bk.tsukuba.ac.jp/-semicon/publication.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

秋本 克洋 (AKIMOTO KATSUHIRO)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：90251040