

# 圧電素子光熱分光法によるチタニア薄膜の光学的特性の研究

矢野伊織<sup>1)</sup>・井上麻衣子<sup>1)</sup>・宮本達弥<sup>2)</sup>・境健太郎<sup>3)</sup>・福山敦彦<sup>4)</sup>・碓哲雄<sup>5)</sup>

## Piezoelectric Photothermal Study of the Titania Thin Films

Iori YANO, Maiko INOUE, Tatsuya MIYAMOTO, Kentaro SAKAI,  
Atsuhiko FUKUYAMA, and Tetsuo IKARI

### Abstract

The optical absorption spectra of titania thin films as the porous electrode in dye sensitized solar cell were measured by using the piezoelectric photo-thermal (PPT) technique. The effects of the anatase contents on the optical properties were investigated from the nonradiative transition point of view. An optical absorption edge was clearly observed in the PPT spectrum. It was found that the decrease of the anatase contents resulted in a decrease in optical absorption edge of titania thin films. It is extremely difficult to measure the spectrum by using the traditional transmission method. This is because that we cannot ignore the influence of scattered incident light. Usefulness of the PPT technique for investigating the optical properties of titania thin films was also demonstrated.

Keyword:

Titania, Anatase content, Nonradiative recombination, Piezoelectric Photothermal Spectroscopy, Dye Sensitized Solar Cell, Optical absorption edge

### 1. はじめに

現在、石油などの化石燃料枯渇や環境問題への懸念から、再生可能且つクリーンなエネルギー資源として太陽電池に関する研究開発が盛んである。特に、既存のシリコン太陽電池と比較してコストが1/10程度である色素増感型太陽電池 (Dye sensitized Solar Cells: DSC) が注目を浴びている。DSCはアモルファスシリコンや化合物半導体のように精細な厚膜制御を必要とせず、大型の製造設備が無くとも作成できるという利点がある。さらに、この太陽電池の理論限界光電変

換効率は33%と見積もられており<sup>1)</sup>、シリコン太陽電池と比べても遜色がない。しかし実際のDSCの変換効率がこの値に達していない理由の一つとしてDSCを構成する多孔質電極や色素、電解液および対向電極それぞれの詳細な物性評価が不十分であることが挙げられる。その中で、多孔質電極として用いられるチタニア薄膜(TiO<sub>2</sub>)には多くの結晶構造があり、そのうちルチル型とアナターゼ型を混合し凝集連結させるのが一般的である。その混合割合によりDSCの変換効率も変化する<sup>2)</sup>ことが知られているが、物性的な理由付けが曖昧なままであり、この点からもチタニア多孔質そのものの物性評価が重要である。しかし、半導体薄膜材料の物性を研究するための一般的な測定法である透過測定では、試料が多孔質であるために光散乱が大きく影響し、測定が困難である。そこで本研究では、光吸収後の非発光再結合遷移を検出する圧電素子光熱分光(Piezoelectric Photo-

1) 応用物理学専攻大学院生

2) 材料物理工学科学部生

3) 産学連携センター助教

4) 材料物理工学科准教授

5) 電気電子工学科教授

表1 X線回折によるアナターゼ割合

試料 (P-25:PC101)	アナターゼ 混合比[%]	X線ピーク位置 2 $\theta$ [°]	相対強度	アナターゼ 割合[%]
10:0	80	25.240 / 27.380	100 / 19	84
7:3	86	25.322 / 27.482	100 / 14	87
5:5	90	25.214 / 27.398	100 / 13	88
3:7	94	25.256 / 27.392	100 / 11	90
0:10	100	25.306 / -	100 / -	100

Thermal: PPT)法<sup>3)</sup>を用いた。同法は、光散乱の影響を受けずに試料に光吸収された成分のみを検出することが可能と考えられ、本研究の様な散乱材料に対して有効的な測定方法といえる。そこで、この測定法を用いてルチルとアナターゼ混合比を変化させたチタニア薄膜の光学的特性を測定し、DSCの変換効率との関連性を明らかにすることを本研究の目的とした。

## 2. 実験方法

測定に用いたチタニア多孔質膜は以下のように準備した。まず、粒径の異なる2種類のチタニア粉末と、増粘剤としてのポリエチレングリコール(PEG)、多孔質促進剤としてのアセチルアセトンを用いてチタニアペーストを作製した。その後、ガラス基板上にチタニアペーストをスキージ法で膜厚10 $\mu\text{m}$ 塗布し、電気炉にて450で1時間焼成した。通常、チタニア多孔質電極は透明電極(FTO)を蒸着したガラス基板上に作製するが、本研究ではチタニア多孔質膜のみの物性評価を目的としてガラス基板上に直接作製した。チタニアペースト作製時に、市販されている2種類のチタニア粉末 P-25 (アナターゼ割合80%、ルチル割合20%、粒径30nm、比表面積50 $\pm$ 15m<sup>2</sup>/g)とPC101 (アナターゼ割合100%、粒径20nm、比表面積340m<sup>2</sup>/g)の混合比を変えてP-25:PC101=10:0, 7:3, 5:5, 3:7, 0:10の5種類の試料を用意した。

PPT測定は以下の手順で実施した。検出器である圧電素子をチタニア薄膜に直接銀ペーストを用いて貼り付け、支持台に設置した。Xeランプ光源をチョッパーによって断続光にした後、分光器で任意の単色光に分光させてガラス基板側から試料に照射した。

チタニア薄膜は光学的に薄く、一部の検出光はチタニア薄膜を透過する。そのため、PZTへの透過検出光入射による影響の除去を行い、最終的なPPTスペクトルを得た。

光学的特性測定の前に、X線回折を行い、各試料の正確なアナターゼ割合を求めた。実際の測定で得られた回折ピーク位置は表1に示した。JCPDS<sup>4,5)</sup>より、アナターゼ型とルチル型のX線回折ピークは、それぞれ、 $2\theta = 25.281^\circ$ と $2\theta = 27.447^\circ$ であった。実験結果との比較から、低角側の回折ピークをアナターゼ相からの回折、高角側の回折ピークをルチル相からの回折と判断し、その強度比からアナターゼ割合を算出した。表1に示すように、試料作製時のチタニア粉末の混合比とX線回折で得られた実際のアナターゼ割合がほぼ一致しており、期待通りの混合比が得られた。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 透過法による光吸収スペクトル測定

まず始めに、光吸収スペクトル測定法として一般的な透過法によるチタニア薄膜の評価を実施した。図1に透過測定の結果を示す。本解析では、表面反射および散乱を考慮せず、室温における試料入射光と透過光の比から透過率を算出した。図より、10:0を除く試料において、チタニアのバンドギャップエネルギー $E_g$ 付近( $=3.0 \sim 3.2\text{eV}$ )<sup>6)</sup>で透過率の急激な減少が見られた。しかしながら、 $E_g$ 以下のフォトンエネルギー領域においても全体的に低い透過率を示しており、粒界における光散乱が非常に大きく、透過率を見誤っていることが分かる。そのため、得られた透過率スペクトルから、チタニア薄膜の光吸収係数スペクトルを算出することは不可能である。

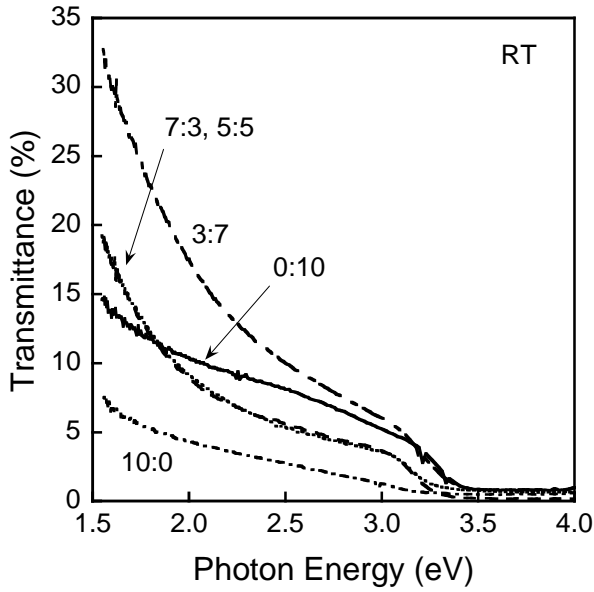


図1 各試料の透過スペクトル.

以上の結果を踏まえて、同じ試料に対して PPT 測定を実施した。

### 3.2 PPT 法による光吸収スペクトル測定

図2に、室温で得られた PPT スペクトルを示す。全ての試料において入射光光子エネルギーの増加に伴い、PPT 信号強度が増加し、チタニアの  $E_g$  付近で急激な増加を示した。 $E_g$  以下の領域で観測された PPT 信号は、チタニア粒界における散乱光に起因していると考えられる。一般に、光散乱によってチタニア薄膜で吸収される光量を増加させることを目

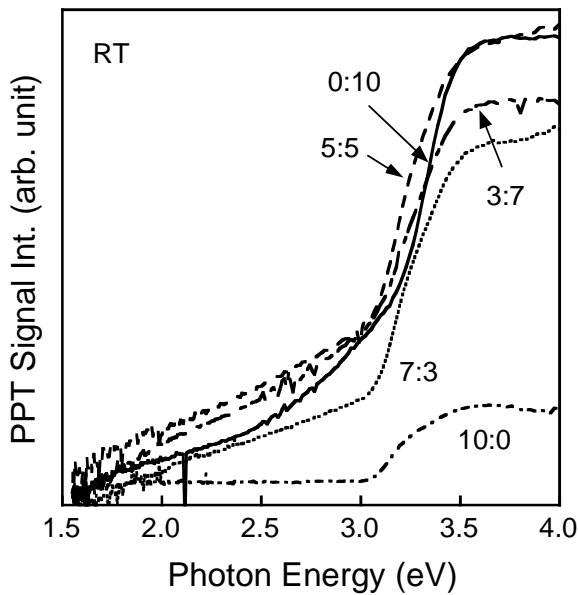


図2 各試料の PPT スペクトル.

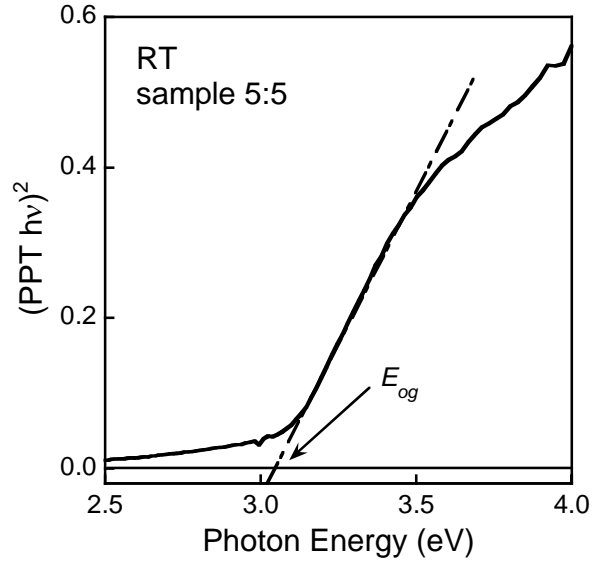


図3 5:5 試料の 2 乗プロット.

的として、粒径の異なるチタニア粉末を混入させる。しかしながら、P-25 と PC101 の混合比率と、 $E_g$  以下の領域における PPT 信号強度の相関関係は得られず、特に 10:0 の試料では  $E_g$  以下で PPT 信号はノイズレベルであった。非発光再結合によって発生した熱の伝播においても、チタニア粒界の存在が影響を及ぼすと考えられ、現時点では詳細な議論は不可能である。

P-25 と PC101 の混合比変化によって  $E_g$  付近の信号増加位置に若干の変化が観測された。その変化をより詳細に議論するために、以下の手順で光学ギャップエネルギー  $E_{og}$  を見積もった。但し、チタニアの光学遷移は、アナターゼ型が直接遷移でありルチル型が間接遷移である。前節の X 線回折より、全ての試料においてアナターゼ割合が高いことから、本解析では全ての試料を直接遷移型として  $E_{og}$  を見積もった。直接遷移半導体の場合、光吸収は以下の式<sup>7)</sup>

$$\alpha = \frac{A}{hv} (hv - E_{og})^{0.5} \quad (1)$$

で表される。ここで、A は定数、 $hv$  は光子エネルギー、 $E_{og}$  は光学ギャップである。チタニア薄膜が光学的・熱的に透明であることから、PPT 信号が吸収係数  $\alpha$  に比例していると仮定できる<sup>8)</sup>。これにより、以下の式を得る。

$$(PPT \cdot hv)^2 = A^2 (hv - E_{og}) \quad (2)$$

これは 2 乗プロットと呼ばれ、 $(PPT \cdot hv)^2$  を縦軸、

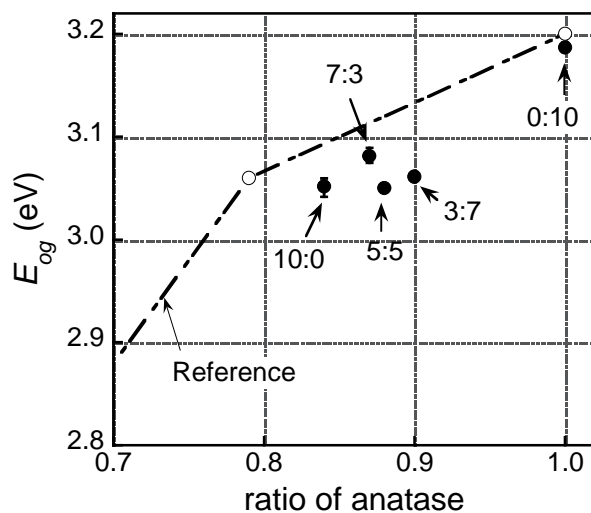


図4 アナターゼ割合による  $E_{og}$  変化 .

$h\nu$ を横軸としてプロットすることで一次関数と見なすことが出来、接線と横軸の交点から  $E_{og}$  を簡易的に見積もる方法である。図3に 5:5 試料に対する2乗プロットを例として示す。このとき接線との交点から得られた  $E_{og}$  は約 3.05 eV であった。同様にして全ての試料で2乗プロットを行い、 $E_{og}$  を算出した結果を図4に示す。アナターゼ割合の増加によって、 $E_{og}$  が減少する傾向が見られたが、今回測定に用いた試料のアナターゼ割合に大きな差が無かったため、アナターゼ割合と  $E_{og}$  間の明確な関係までは読み取れなかった。図4にはまた、エピタキシャル法で製膜した、散乱の影響をほとんど受けない平坦なチタニア単結晶薄膜に対する透過測定から得られた  $E_{og}$ <sup>7)</sup> もプロットした。残念ながら文献のデータ点が少なく、詳細な議論は困難であるが、本研究によって得られた  $E_{og}$  の値ならびにアナターゼ割合に対する変化がよく一致していると判断できる。以上の結果は、PPT法が光散乱の大きな多孔質材料に対して非常に有効な光学的評価法であることを示唆している。

### 3.3 チタニア薄膜の光学的特性と太陽電池変換効率について

前節で得られた PPT 測定の結果と、DSC の変換効率の関係について考察する。今回用意した試料と同じ混合比のチタニア多孔質電極を用いて DSC を試作した結果は、既に報告している<sup>2)</sup>。それによれば、P-25:PC101 = 7:3、つまりアナターゼ割合 86%の時に DSC の変換効率が最も高いことが示された。DSC に

おけるチタニア多孔質電極の役割は以下の2つである。一つは、チタニア多孔質に吸着させた色素が光を吸収することで発生させた電子を受け取る事である。この事から、チタニア多孔質の  $E_{og}$  は小さいほうが良い。この点から判断すれば、今回測定した試料のうち  $E_{og}$  の最も小さかった 5:5 の試料が適当であると考えられ、DSC 試作の結果を説明できない。

チタニア多孔質電極のもう一つの役割は、色素から受け取った電子を反対側の透明電極 FTO まで輸送することである。この点で、ルチル型よりもアナターゼ型の方が移動度が大きい<sup>9)</sup>。つまり、DSC の高変換効率化のためには  $E_{og}$  が小さく、且つ移動度が大きいという相反する混合比が要求される。この2つの観点から図4の結果を考察すると、0:10 試料以外の4つの試料にはとくに優位性を見つける事はできない。

ここで、図2に注目すると、PPT 信号強度が大きいということは、形成された光励起キャリアが非発光的に再結合する割合が高いことを意味している。既に述べたように、チタニア多孔質電極は色素から受け取った電子を反対側の透明電極まで輸送しなければならず、非発光再結合による電子消失はデバイス特性劣化をもたらす。つまり PPT 信号強度の小さい 7:3 試料を用いた DSC が最もよい変換効率を示したことは以上のモデルを支持している。一方、10:0 試料は非常に小さな PPT 信号を示し、且つ  $E_{og}$  も小さく、チタニア多孔質電極としては最適と考えられるが、図1から明らかなように  $E_{og}$  以下での光散乱効果がほとんど観測されず、結果として変換効率が改善されなかったと解釈できる。

## 4. まとめ

DSC の多孔質電極材料として一般的なチタニア薄膜を透過法と PPT 法により評価した。通常の透過法では、チタニアの  $E_{og}$  付近から急激な透過率の減少が観測された。しかしながら、粒界における光散乱の影響が大きく、 $E_{og}$  の算出に至らなかった。PPT 測定の結果においても透過測定と同じくチタニアの  $E_{og}$  付近から急激な PPT 信号の増加が観測された。PPT 法で得られたスペクトルには散乱の影響が小さいことが確認でき、同スペクトルの2乗プロットから  $E_{og}$  を算出する事ができた。その結果、アナターゼ割合

の減少に従い  $E_{og}$  が減少するといった傾向が得られ、チタニア単結晶薄膜の  $E_{og}$  の変化と一致した。これら一連の結果により、PPT 法が光散乱の大きな多孔質材料に対して非常に有効な光学的評価法であることが示された。

DSC の変換効率向上のためには、色素で発生した電子を受け取り、反対側の FTO 電極までキャリアを輸送する役目をもつチタニア多孔質の物性理解は重要である。 $E_{og}$  が小さく、且つ移動度が大きいという相反する混合比が要求されており、明確な指標が示されていない。今回の PPT 法によって、この二つの要求事項に付け加えて、非発光再結合によるキャリア損失の少なさも判断のひとつになることが示された。今後の課題として、アナターゼ割合をより広範囲で変化させ、移動度を測定可能なホール測定や発光再結合過程を測定可能なフォトルミネッセンス測定といった他の光学的評価手法を組み合わせ、多面的な測定を行い、DSC の変換効率との関連を議論することが挙げられる。

## 参考文献

- 1) 藤嶋昭 橋本和仁 監修：可視光利用技術最前線.
- 2) 和田健太郎 他：電子情報通信学会技術報告書、ED2005-3, p.13 (2005).
- 3) A. Fukuyama, H. Fukuhara, S. Tanaka, A. A. Memon, K. Sakai, Y. Akashi and T. Ikari : J. Appl. Phys. **90**, 4385 (2001).
- 4) JCPDS - ICDD # 00-021-1272.
- 5) JCPDS - ICDD # 00-021-1276.
- 6) T. Toyoda, R. Taira, Q. Shen and M. Ohmori: Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 3587 (2001).
- 7) L. Zhao, M. Han and J. Lian: Thin Solid Films (2007) in press.
- 8) W. Jackson and N. M. Amer: J. Appl. Phys. **51**, 3343 (1980).
- 9) U. Diebold: Surface Science Reports **48**, 53-229 (2003).