

## ナノ粒子構造 TiO<sub>2</sub> 及びナノチューブ構造 TiO<sub>2</sub> の フォトルミネッセンスと光電変換特性

### Photoluminescence and photovoltaic properties of nanoparticle and nanotube TiO<sub>2</sub>

電通大先進理工,<sup>1</sup> 九工大生命体工,<sup>2</sup> 宮崎大工,<sup>3</sup> JST-CREST<sup>4</sup>

○秋元 正哉,<sup>1</sup> 豊田 太郎,<sup>1,4</sup> 奥野 剛史,<sup>1</sup> 尾込 裕平,<sup>2,4</sup> 早瀬 修二,<sup>2,4</sup> 吉野 賢二,<sup>3,4</sup> 沈 青<sup>1,4</sup>

Univ. of Electro-commun.,<sup>1</sup> Kyushu Inst. Tec.,<sup>2</sup> Miyazaki Univ.,<sup>3</sup> JST-CREST<sup>4</sup>

○Masaya Akimoto,<sup>1</sup> Taro Toyoda,<sup>1,4</sup> Tsuyoshi Okuno,<sup>1</sup> Yuhei Ogomi,<sup>2,4</sup> Shuzi Hayase,<sup>2,4</sup>

Kenji Yoshino,<sup>3,4</sup> Qing Shen<sup>1,4</sup>

E-mail: [akimoto@jupiter.pc.uec.ac.jp](mailto:akimoto@jupiter.pc.uec.ac.jp)

【序論】Si 太陽電池に比べ、安価・簡便に作製可能であり、理論効率の点においても優位性を持つ半導体量子ドット(QDs)を用いた量子ドット増感太陽電池 (QDSSC) が注目されている [1]。ここで、QDSSC の構成要素の一つである TiO<sub>2</sub> 光電極として種々の形態のものが用いられており、代表的には、直径 10 nm 程度の微粒子状 TiO<sub>2</sub> を含むナノ粒子構造 TiO<sub>2</sub> (NP-TiO<sub>2</sub>) [2]、あるいは細線状の一次元構造を持つナノチューブ構造 TiO<sub>2</sub> (NT-TiO<sub>2</sub>) [3]が挙げられる。NP-TiO<sub>2</sub> は、比表面積が大きく、多くの QDs を吸着可能である反面、隣接する粒子間に形成される粒界を多数含み、電気伝導性の点で課題を有する。一方、NT-TiO<sub>2</sub> は、NP-TiO<sub>2</sub> と比べて比表面積は小さいが、構造上の特異性により高い電気伝導性を有するとされている [3]。筆者らは、CdSe-QDs を吸着させた NP-TiO<sub>2</sub> 及び NT-TiO<sub>2</sub> 電極を含む QDSSC を作製し、これらの光電変換特性に関する比較を行った。測定結果を表 1 に示す。短絡電流密度 ( $J_{sc}$ ) においては、NP-TiO<sub>2</sub> 電極を含む QDSSC が、NT-TiO<sub>2</sub> 電極のそれを上回ったが、開放電圧 ( $V_{oc}$ ) 及びフィルファクタ (FF) においては、これとは逆の傾向を示した。その結果、NT-TiO<sub>2</sub> 電極を含む QDSSC の光電変換効率が、NP-TiO<sub>2</sub> 電極を含む QDSSC を上回った。本研究では、NP-TiO<sub>2</sub> と NT-TiO<sub>2</sub> のフォトルミネッセンス (PL) 測定を行い、その発光特性から内部に形成された欠陥等を評価し、QDSSC の光電変換特性との対応を考察する。

【実験】NP-TiO<sub>2</sub> の作製方法として、透明導電性ガラス (FTO) 上に、ナノ粒子 TiO<sub>2</sub> を含むペーストを塗り付けるスキージ法 [4] を用いた。このとき、直径 20 nm のナノ粒子 TiO<sub>2</sub> を用いた。NT-TiO<sub>2</sub> の作製方法として、液相吸着法 (LPD 法) [5] を用いた。作製した NP-TiO<sub>2</sub> 及び NT-TiO<sub>2</sub> に対して、室温で励起波長 3.6 eV の紫外光を照射し PL 測定を行った。

【結果と考察】図 1 に、NT-TiO<sub>2</sub> 及び NP-TiO<sub>2</sub> の PL スペクトルを示す (3.2 eV で規格化)。NP-TiO<sub>2</sub> では、3.0 eV 近傍にブロードな発光スペクトルが観測された一方、NT-TiO<sub>2</sub> では、3.2 eV 近傍にシャープな発光スペクトルが観測された。スペクトルの形状や発光エネルギーから、この発光は自由励起子の再結合に基づく可能性が考えられ、NT-TiO<sub>2</sub> の結晶性の良さが示唆される。また、3.2 eV に対する低エネルギー側の発光強度比 (例えば、3.2 eV に対する 2.6 eV の強度比) では、NT-TiO<sub>2</sub> が NP-TiO<sub>2</sub> に比べて大幅に小さい。これらの結果から、NT-TiO<sub>2</sub> は、NP-TiO<sub>2</sub> に比べて欠陥の少ない構造であることが示唆される。従って、NT-TiO<sub>2</sub> では、QDs から注入された励起電子が、欠陥にトラップされずに伝導帯あるいは伝導帯近傍の高いエネルギー状態にあると考えられる。これが開放電圧上昇の一要因と推察される。また、NT-TiO<sub>2</sub> では、欠陥に基づく電子散乱要因が少ないと考えられる。その結果、酸化チタン内を輸送される励起電子への抵抗が小さいため、FF が向上したと推察される。

Table 1 : Photovoltaic property of NP- and NT-TiO<sub>2</sub>

光電極	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
NP-TiO <sub>2</sub>	13	0.57	0.42	3.1
NT-TiO <sub>2</sub>	8.9	0.73	0.53	3.4

[1] A. J. Nozik, *Inorg. Chem.* **44**, 6893 (2005).

[2] B. O'Regan et al, *Nature* **353**, 737 (1991).

[3] P. Schmuki et al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 2904 (2011).

[4] Q. Shen et al, *Thin Solid Films* **167**, 438 (2003).

[5] J. H. Lee et al., *J. Phys. Chem B. L ett.* **109**, 13056 (2005)

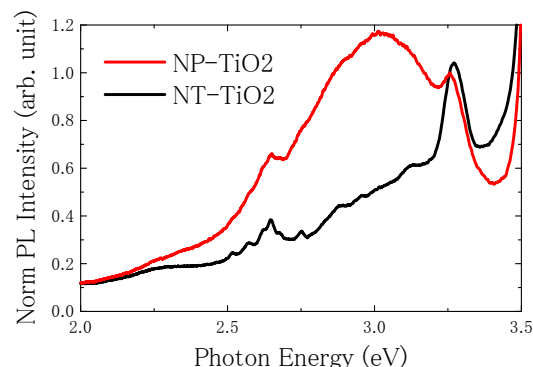


Fig. 1 : PL spectrum of NP- and NT-TiO<sub>2</sub>