

酸化チタンナノ粒子の GHz 周波数変調複素光電気伝導度

Frequency-Modulated GHz Complex Photoconductivity of TiO₂ Nanoparticles

阪大院工 ○佐伯 昭紀, 安谷 佳浩, 大賀 光, 関 修平

Osaka Univ. ○Akinori Saeki, Yoshihiro Yasutani, Hikaru Oga, Shu Seki

E-mail: saeki@chem.eng.osaka-u.ac.jp

酸化チタンナノ粒子(TiO₂-NP)は色素増感太陽電池や有機無機ペロブスカイト太陽電池において、電荷分離界面・電子輸送層あるいは足場材として非常に重要な物質である。しかし、ナノ粒子表面に存在する高濃度のトラップサイトは、酸化チタン本来の電子輸送能を劣化させる原因となる。例えば、ゾルゲル法で作製した酸化チタンを有機薄膜太陽電池の陰極バッファ層として使った場合、UV 光照射とともにデバイスの *JV* 特性が改善する現象(UV-soaking)が観測される。また、ペロブスカイト太陽電池においてしばしば見られる不安定な *JV* 特性は、メソポーラス酸化チタン膜中のトラップが原因の一つとして議論されている。

通常のデバイス評価と異なり、電極レスで材料の電気特性を評価する手法として、時間分解テラヘルツ(THz)分光とマイクロ波(GHz)分光が挙げられる。過去に報告されている TiO₂-NP のテラヘルツ分光では、0.2~1.5 THz の範囲で Drude-Smith モデルに従う実虚部伝導度分散が観測され、本来の移動度として 15 cm²/Vs が見積もられている^[1]。一方、9 GHz 付近のマイクロ波を用いた時間分解マイクロ波伝導度(Time-resolved microwave conductivity, TRMC)では、励起レーザー強度の増加に伴うトラップフィリングと高励起密度でのパルス内非線形失活過程の競合で、過渡電気伝導度の極大が観測される^[2]。したがって、GHz 分光ではキャリアトラップと関連した情報が得られると期待されるが、広い範囲で周波数変調した伝導度評価は行われていない。

そこで 9~34 GHz の範囲で周波数を離散的に変調可能な TRMC 装置を開発した(Figure 1)^[3]。それぞれの周波数で微小周波数変調(例えば±60 kHz)し、空洞共振器の *Q* 値の変化と周波数シフトを分離することで、光過渡伝導度の実虚部を分離・評価する手法を用いた^[4]。本研究では、GHz 周波数変調・複素光電気伝導度法を用いて TiO₂-NP の局所電荷キャリア移動度とトラップ深さ・相対濃度を評価し、電荷キャリアダイナミクスを研究した(Figure 2)^[4]。さらに一般的な有機薄膜太陽電池膜(P3HT:PCBM)との比較から、GHz 光過渡伝導度の実部と虚部の時間挙動の違いと、浅いトラップの深さ・相対濃度に関連があることを示した。

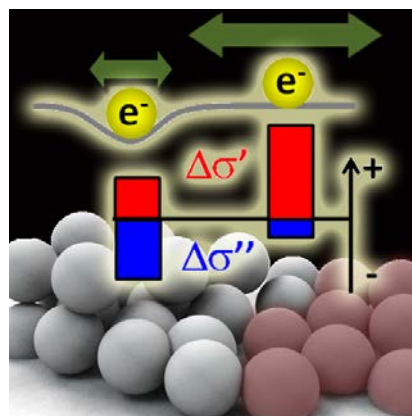


Figure 1. Graphic abstract of this work. The $\Delta\sigma'$ and $\Delta\sigma''$ represent the real and imaginary parts of transient conductivity.

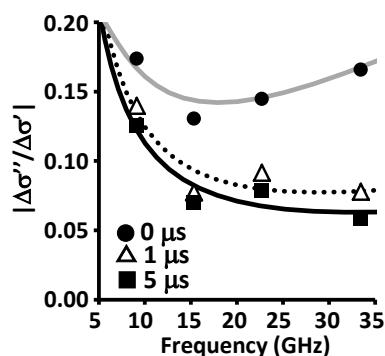


Figure 2. Ratio of $\Delta\sigma''$ to $\Delta\sigma'$ observed in TiO₂-NP monitored at 9, 15, 23 and 34 GHz. Each symbol indicates the delay from the pulse end of the excitation laser. The lines are theoretical curves.

[1] G. M. Turner, M. C. Beard, C. A. Schmuttenmaer, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 11716.

[2] J. E. Kroeze, T. J. Savenije, J. M. Warman, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7608.

[3] A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, *J. Appl. Phys.* **2006**, 100, 023703.

[4] A. Saeki, Y. Yasutani, H. Oga, S. Seki, *Manuscript submitted*.