

ゾルゲル法で作製した TiO_2 ナノ粒子の電子状態へのアニーリング効果

Effect of annealing on the electronic structure of TiO_2 nanoparticles prepared by the sol-gel method

千葉大学大学院融合理工学府¹, 千葉大学大学院工学研究院² ○(M1)渡邊 海杜¹ 奥平 幸司²

Graduate School of Science and Engineering, Chiba Univ.¹, Graduate School of Engineering, Chiba

University², Kaito Watanabe^{○1}, Koji Okudaira²

E-mail: kaito.soccer.0427@chiba-u.jp

酸化チタン(TiO_2)ナノ粒子は、有機薄膜太陽電池(OPV)の電子抽出層として用いることで、エネルギー変換効率が改善されることから、広く研究が行われている。[1] ゾルゲル法などの溶液法を用いることで、安価で容易にアナターゼ型 TiO_2 のナノ粒子の合成が可能である。 TiO_2 をナノ粒子化することで表面の割合が増加し、表面由来の電子状態の影響が大きくなると考えられる。そのため、アニール処理により現れる表面での構造欠陥を利用することで、OPV の高性能化のために必要な電子構造を制御することが期待される。そこで、本研究ではゾルゲル法で作製した TiO_2 ナノ粒子の薄膜を異なる条件下でアニール処理を行い、それらの電子状態の変化を調べた。

試料作製はチタンテトライソプロポキシド($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)前駆体をエタノールに溶解した後、攪拌したエタノールで希釈した HCl に 0°C で滴下、混合溶液を 5 時間攪拌した後、エタノールで 10 倍に希釈することで TiO_2 ゾルを得た。さらにオートクレーブ内において 160°C で 16 時間加熱した。[2] 基板は ITO を使用し、成膜はスピコートにより 5000rpm で 30 秒間を 3 回行った。アニール処理は 350°C でそれぞれ大気中とアルゴン雰囲気中で行った。吸収端近傍軟 X 線吸収微細構造(NEXAFS)の測定は、放射光実験施設(フォトンファクトリー) BL11A を利用して、全電子収量法(TEY)と蛍光収量法(FY)を用いて行った。

TEM、XRD から粒径が 5~10nm のアナターゼ型のナノ粒子ができていることが確認できた。NEXAFS では TiO_2 の大気中とアルゴン雰囲気中でアニール処理を行ったものを比較した。まず、Ti の L_3 -edge では大気中とアルゴン雰囲気中の TEY と FY で大きな差は見られなかった。次に、O K-edge では TEY 法において 531eV 付近のピークに大きな差が表れていることが確認できた。このことはアニール条件を変えることで、酸素由来の伝導帯構造が変化することを示す。さらに TEY 法のほうが FY 法より検出深さが浅いことから、この変化は、ナノ粒子の表面付近で酸素欠損や水酸基の生成などの O 原子に関連する構造変化に由来するものと考えられる。

参考文献

[1] Kai-Lin Ou et al *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 6794–6803

[2] Teddy Salim et al *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011, **3**, 1063–106

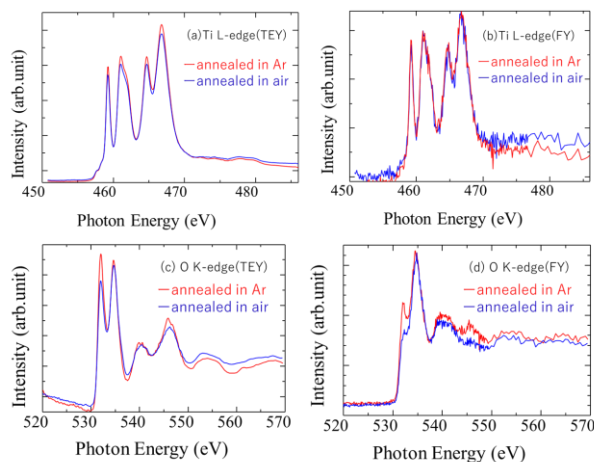


Figure : NEXAFS of TiO_2 nanoparticles at Ti L-edge using TEY (a) FY (b) and O K-edge using TEY (c) FY (d)