

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 25 年 6 月 25 日現在

機関番号：50104

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22760030

研究課題名（和文） チタン系酸化物を用いたハイブリッド型太陽電池・熱電変換素子の作製と物性評価

研究課題名（英文） Fabrication and properties of a hybrid solar-thermoelectric device on Ti-based metal oxides

研究代表者

篁 耕司（TAKAMURA KOJI）

旭川工業高等専門学校・准教授

研究者番号：60369907

研究成果の概要（和文）：本研究では、チタン系酸化物 TiO_2 および SrTiO_3 を用い、光電変換・熱電変換ハイブリッド素子を作製し、物性評価を行った。ハイブリッド素子の基礎となる $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ 薄膜は、酸素ガス無供給下でスパッタリング法を用いて成長し、熱処理することにより結晶化することがわかった。また、色素増感太陽電池の電極材料として熱電半導体 $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ 単結晶基板を用いることにより、太陽電池として発電を確認し、熱電素子としても機能していることが分かった。

研究成果の概要（英文）：A novel hybrid solar-thermoelectric device on Ti-based metal oxides, TiO_2 and SrTiO_3 , has been investigated. SrTiO_3 thin films were deposited by RF sputtering in the presence of Ar sputtering gas without oxygen gas. X-ray diffraction pattern indicates that annealed thin films were partially polycrystalline and/or amorphous. A dye-sensitized solar cell, whose electrode is made of thermoelectric material $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ single crystal, shows photovoltaic and thermoelectric effects.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 2010 年度 | 2,000,000 | 600,000 | 2,600,000 |
| 2011 年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 2012 年度 | 600,000 | 180,000 | 780,000 |
| 総計 | 3,100,000 | 930,000 | 4,030,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：結晶成長、太陽電池、熱電材料、半導体物性、酸化物、色素増感

1. 研究開始当初の背景

光触媒として利用されている酸化チタン (TiO_2) は、バンドギャップが大きく、酸化還元力も大きいので、様々な可能性を秘めている。特にアナターゼ型酸化チタンを利用して作製する色素増感太陽電池は、安価で高性能な次世代型太陽電池として注目されている。色素増感太陽電池は、1991 年 Gratzel らの試作から、現在国内外を問わず実用化へむけて様々な研究が行われている。日本でも新エネ

ルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）などのプロジェクト研究が行われてきた結果、最近ではプラスチック上の太陽電池やシリコン系の太陽電池に並ぶ性能を持つ太陽電池も実用化されつつある。また、酸化チタンに Nb をドーピングすると、可視光で透明を維持したまま導電率が高くなり、ITO 透明電極に匹敵する性能をもつ透明導電膜が得られるとの報告もあり、酸化チタンの応用範囲がさらに広がっている。

一方で、古くから物理学で注目を浴びてき

たペロブスカイト型のチタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)は、結晶構造が簡単で酸化物系のシリコンとして広く期待されてきた。チタン酸ストロンチウムが熱電半導体として注目を浴び始めたのは、2005年ころからである。層状 NaCo_2O_4 を代表とする酸化物熱電半導体は、従来の Bi_2Te_3 の様な金属系の熱電素子とは異なり、電子輸送と熱輸送を異なる部位が担っている特徴を有する。そして $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ 超格子構造では、無次元性能指数(ZT)が 2.4 の高い値が報告され、その応用がさらに期待されている。

これらの先行している研究の大半が、光または熱による変換効率の向上を中心とした実用化へ技術的問題を探るものである。しかしながら、太陽電池または熱電素子だけの変換効率には限界があり、効率的にエネルギーを得るには、なんらかのブレイクスルーが求められる。

2. 研究の目的

本研究は、従来の色素増感太陽電池の光起電力に加え、温度差による熱起電力も組み込んでハイブリッド化し、低コストで高効率なエネルギー変換素子を作製するとともに、物性評価を行うものである。

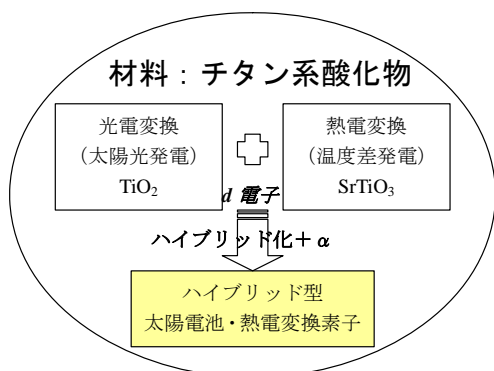


Fig.1 本研究のアイデア

- (1) RFスパッタリング法により TiO_2 薄膜、 SrTiO_3 薄膜、 $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ 多層膜を作製し、酸化還元アニールによる結晶構造・キャリア濃度の制御を明らかにする。
- (2) 色素増感太陽電池の電極に $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ の熱電材料を用い、光熱電変換ハイブリッド素子の作製法を明らかにする。

3. 研究の方法

- (1) スパッタリング法による TiO_2 、 SrTiO_3 薄膜の結晶成長

RFスパッタリング装置を用いて TiO_2 、 SrTiO_3 薄膜、及び $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ 薄膜を作製する。成膜中は、ターゲットの酸素のみを用い、酸素ガスは供給しない。成長後、水素混合ガス中でアニールすることにより、 SrTiO_3 薄膜でペロブスカイト型の結晶ができるよう結晶成長条件を最適化する。結晶の評価には、X線回折(XRD)とオージェ電子分光(AES)を用いる。

- (2) 熱電ハイブリッド型色素増感太陽電池の作製

市販のナノサイズ TiO_2 を用いて、色素増感太陽電池(グレッツェル・セル)を作製する。光変換効率の測定は、ハロゲンランプ又はキセノンランプを光源とし、ソースモニタユニットを用いて行う。電極材料に、熱電半導体 $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ を用いて、ハイブリッド型色素増感太陽電池のIV特性、熱電特性を測定する。

4. 研究成果

光電変換材料と熱電変換材料のハイブリッド素子作製のため、主に温度差発電材料である $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ 薄膜の結晶成長、および、熱電ハイブリッド型色素増感太陽電池の物性に関して以下のような結果を得ることができた。

- (1) 酸素無供給下での SrTiO_3 薄膜及び $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ 二層膜の成長とアニール効果

RFスパッタリング装置を用いて、ターゲットの酸素のみを用い、酸素ガス無供給下でNbドーピングした SrTiO_3 膜の作製、および TiO_2 との二層膜の作製を行い結晶

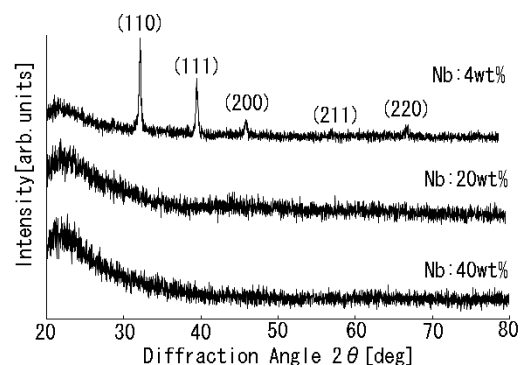


Fig.2 X-ray diffraction patterns for deposited thin film after post-annealing (Nb concentration of sputtering target: 4wt%, 20wt%, 40wt%)

性を評価した。

SrTiO₃-Nb₂O₅ (Nb: 4wt%)、(Nb: 20wt%)、(Nb: 40wt%) の自作ターゲットを用い、Ar ガスでスパッタリングを行い成膜した。その後、成長した試料を H₂-He (H₂: 2% He: 98%) ガス中 600°C でアニールし評価した。

また、ターゲットに SrTiO₃-Nb₂O₅ (Nb: 4wt%) と TiO₂-Nb₂O₅ (Nb: 4wt%) を用いて、ガラス基板上に TiO₂:Nb/SrTiO₃:Nb、および SrTiO₃:Nb/TiO₂:Nb 膜を作製し、単層膜と同様にアニールし評価した。

SrTiO₃:Nb を成膜後、アニールした薄膜の XRD の結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 より Nb: 4wt% では、SrTiO₃ からの回折ピークが現れているのがわかる。スパッタ後は非結晶状態であるが、ポストアニールすることにより SrTiO₃ が結晶成長することを確認した。また、Nb 濃度が高い Nb: 20wt%、Nb: 40wt% の試料からは、ポストアニール後も回折ピークが観測されなかった。

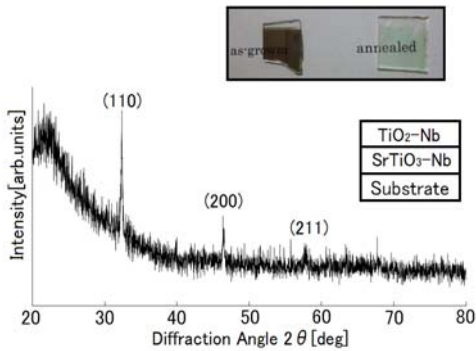


Fig. 3 X-ray diffraction of TiO₂-Nb/SrTiO₃-Nb thin film

二層膜である TiO₂:Nb/SrTiO₃:Nb 膜においては、スパッタ後に回折ピークが確認されなかったが、単層膜と同じ条件でアニールを行ったところ、Fig. 3 の様に SrTiO₃ からのピークのみが観測された。Fig. 3 の inset に見られるようにスパッタ後の試料の色は黒のように見えたが、アニール後の色は透明に変化した。SrTiO₃:Nb/TiO₂:Nb 膜も同様に SrTiO₃ からのピークのみが観測された。また、AES の結果は、アニール後も Sr が TiO₂ に拡散している状況は見られないため、TiO₂/SrTiO₃ の良好な界面が存在することを示唆している。

以上の結果からターゲットの Nb 濃度を大きくすると結晶化しづらいこと、TiO₂ でキャップしても SrTiO₃ は膜中の酸素を利用して結晶化することがわかった。

- (2) 酸素無供給下での SrTiO₃ 薄膜のアニール効果と AES 測定

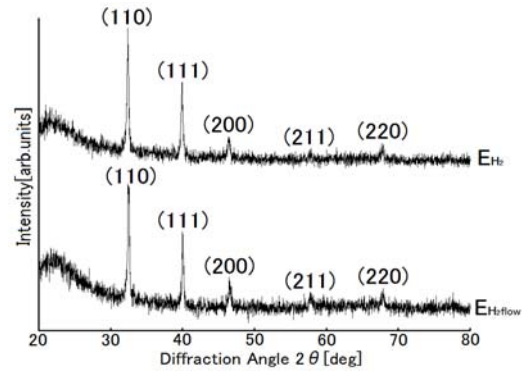


Fig. 4 X-ray diffraction of SrTiO₃-Nb thin films in H₂ mixed atmosphere and H₂ mixed flow atmosphere

RF スパッタリング装置を用いて、SrTiO₃-Nb₂O₅ (Nb: 4wt%)、TiO₂-Nb₂O₅ (Nb: 40wt%) の自作ターゲットを用い、Ar ガスのみで室温で SrTiO₃:Nb を成膜した。その後、作製した試料を 600°C で 1 時間 H₂-He (H₂: 2% He: 98%) ガス中でアニールし、その結晶性を評価した。アニール時には、ガスを充填、またはフローにて行った。Fig. 4 のように SrTiO₃ からの明確な回折ピークが現れている。スパッタ後は非結晶状態であるが、ポストアニールすることにより SrTiO₃ が結晶成長することを確認した。水素混合ガスを充填した場合と、フローした場合で明確な差は見られなかった。また、H₂-N₂ (H₂: 4.78% N₂: 95.22%) ガスを用いてアニールし、水素濃度の違いの影響を調べたが、H₂-He と同様の結果を得た。

Figure 5 は、ポストアニール後の AES の結果である。As-grown の場合は、チャージアップにより測定することは困難であった。Sr を 1 として組成を見積もると、スパッタ法で成膜し、アニールした試料は、Ti の組成が半分近くになっていることがわかった。また、Nb もターゲットの組成比からは大きくずれ、測定限界程度の量しか膜中に存在しないことがわかった。さらに、水素混合雰囲気中でポストアニールすることにより、酸素の減少が

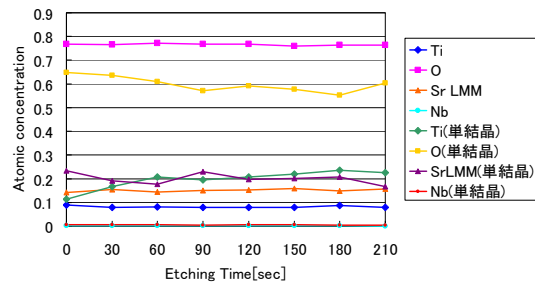


Fig. 5 Auger electron spectroscopy of SrTiO₃-Nb thin film and a bulk single crystal

示唆された。これらのいずれの試料も導電性を示さなかった。

一方 $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ターゲットを用いて成膜し、同様にポストアニールを行ったところ、一部でアナターゼ型の結晶ができ、膜中の酸素の減少が見られた。

Sr に比べて Ti がスパッタしにくいいため、 $\text{SrTiO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ に TiO_2 を混入したターゲットを作製しアニールした試料では、 $\text{Sr}:\text{Ti}:\text{O}=1:3.56:3.83$ となり、Ti 組成を大幅に増やすことができた。

以上の結果からターゲットの酸素を用いてポストアニールすることにより、 SrTiO_3 が再結晶化すること、ターゲットの Ti の組成を制御すると、ストイキオメトリの SrTiO_3 ができる可能性があることがわかった。

これは、低コストで SrTiO_3 を作製する手段として有効である。

(3) 熱電ハイブリッド型色素増感太陽電池の製作

市販のナノサイズ TiO_2 を用いて、色素増感太陽電池 (グレッツェル・セル) を作製した。電極の導電膜に熱電材料を用い、色素増感太陽電池の特性について評価を行った。

色素増感太陽電池の電極は、ガラス基板、透明導電膜、多孔質 TiO_2 、色素により構成されている。本研究では、透明導電膜の代わりに、 $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ 及び $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ を用いた試料を作製した。 $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ は SrTiO_3 に Nb を 0.5wt% ドープした単結晶基板である。また、 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ は TiO_2 に Nb を 1.0wt% ドープしたルチル型単結晶基板である。比較のために、ITO と FTO 薄膜付きガラス基板を用いた試料を用意した。4 種類の DSC は、いずれも光有効面積は $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ で作製した。色素は Ru 錯体 (N719) を使用した。一方、対極 (cathode) は透明導電膜の ITO に触媒である Pt-Catalyst T/SP をスキージ法で塗布したものを使用した。電解液には Iodolyte TG-50 を用いた。

また、DSC の電流電圧曲線の測定には、入力光として $1\text{kW}/\text{m}^2$ (AM1.5) のソーラーシミュレーターを用いた。本研究では、可視光透過率の小さい $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ 及び $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ を使用するため光を対極側から照射して測定を行った。

Figure 6 は、対極側から光を入射した時の 4 種類の試料の電流電圧曲線の結果である。 $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ の試料では、 $\text{TiO}_2\text{/SrTiO}_3\text{:Nb}$ の界面状態の影響と思われる短絡電流の低下、および FF (curve fill-factor) の減少はあるものの、光照

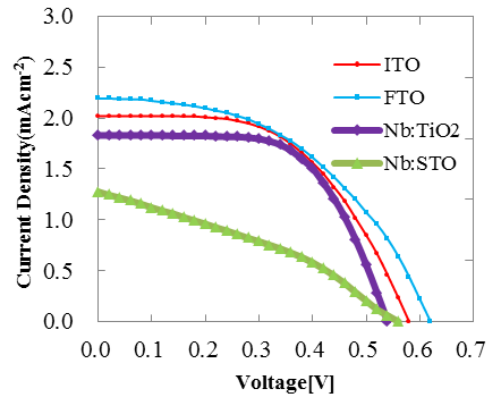


Fig. 6 Photocurrent-voltage characteristics of DSCs with ITO, FTO, Nb: TiO_2 , Nb:STO, conducting film under solar simulator illumination from counterelectrode side

射により、明確な発電を確認できた。一方、 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ の試料では、FF が大きく、ルチル型 $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ が色素増感太陽電池の電極材料としての候補となることを示している。

また、 $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ の試料では、ゼーベック係数が単結晶基板と同様の結果を得た。

(4) 研究成果を踏まえた今後の展望

ハイブリッド素子の基礎となる温度差発電材料 ($\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ 薄膜) は、スパッタリング法を用いて酸素ガス無供給下で成長した試料を熱処理することにより結晶化することができた。

また、熱電ハイブリッド型色素増感太陽電池が作成できた。

現段階では酸素ガス無供給下での薄膜作製のため、 $\text{TiO}_2\text{/SrTiO}_3\text{:Nb}$ 多層膜の成長や $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ 薄膜の低抵抗化は実現できていない。しかしながら、本研究の結果を発展させ、還元雰囲気中でのアニール等で $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ 薄膜のキャリアが活性化でき、薄膜上に TiO_2 を用いて色素増感太陽電池を作製し、光励起された電子が SrTiO_3 に注入が確認できれば、ハイブリッド素子の新たな物性が期待できる。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 4 件)

- ① 駒場 俊介、篁 耕司、色素増感太陽電池における TiO_2 電極の導電膜の研究、第 48 回応用物理学会北海道支部学術講演会、2013 年 1 月 12 日、北海道釧路市
- ② 竹内 智彦、篁 耕司、吉本 健一、酸素無供給下での RF スパッタリング法

による SrTiO₃-Nb 薄膜の作製と評価、
第 59 回応用物理学会関係連合講演会、
2012 年 3 月 15 日、東京都

- ③ 竹内 智彦、久保 樹、田村 広和、篁 耕司、吉本 健一、酸素無供給下で成長した SrTiO₃-Nb 薄膜と TiO₂/SrTiO₃ 二層膜のポストアニール効果、第 47 回応用物理学会北海道支部学術講演会、2012 年 1 月 7 日、北海道札幌市
- ④ 竹内 智彦、菅野 隆太郎、後藤 竜介、篁 耕司、吉本 健一、酸素無供給下での SrTiO₃-Nb 薄膜の成長とアニール効果、第 46 回応用物理学会北海道支部学術講演会、2011 年 1 月 8 日、北海道室蘭市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

篁 耕司 (TAKAMURA KOJI)

旭川工業高等専門学校・電気情報工学科・
准教授

研究者番号：60369907

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし