

平成22年6月21日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19760026
 研究課題名（和文） チタン酸化物を用いた光電変換・熱電変換ハイブリッド素子の探索
 研究課題名（英文） Search for a hybrid device of photoelectric and thermoelectric effects on Ti-based metal oxides
 研究代表者
 篁 耕司 (KOJI TAKAMURA)
 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

研究成果の概要（和文）：本研究では、チタン系酸化物を用い色素増感太陽電池と温度差発電を組み合わせた光電変換・熱電変換ハイブリッド素子への可能性を探った。ハイブリッド素子の基礎となる色素増感太陽電池の電極材料（TiO₂ 薄膜）、および温度差発電材料（SrTiO₃:Nb 薄膜）ともに、スパッタリング法を用いて酸素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わかった。

研究成果の概要（英文）：A new hybrid device of photoelectric and thermoelectric effects on Ti-based metal oxides has been investigated. It was obtained that polycrystalline films were crystallized from sputter-deposited TiO₂ amorphous films (for dye-sensitized solar cells) and sputter-deposited Nb-doped SrTiO₃ amorphous films (for thermoelectric materials) on glass substrates under no oxygen gas by post-annealing them in the atmosphere.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,300,000	0	2,300,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	300,000	3,600,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：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、表面・界面物性

1. 研究開始当初の背景

酸化チタン(TiO₂)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安価で環境にやさしい物質である。主に光触媒として利用されている。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。アモルファスシリコン太陽電池とほぼ同等の性能を示すものも開発され、実用化へむけて様々な研究が行われている。しかしながら、太陽電池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。もし、酸化チタンを、熱電変換材料としても利用することができれば、色素増感太陽電池と組み合わせてハイブリッド化し、低コストで高効率なエネルギー変換素子が作製でき、太陽光発電と温度差発電への応用が可能となる。

色素増感太陽電池は、1991年 Gratzel らが試作し、現在国内外を問わず数多くの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おり、変換効率の向上をめざしつつ、実用化へ技術的問題が探られている。これらの先行している研究の大半が、変換効率追求のものである。

一方、チタン系酸化物の熱電特性を調べた研究は少なかった。熱電変換素子として通常 Bi_2Te_3 が使われることが多いが、最近では高温熱電変換材料として NaCo_2O_4 、 SrTiO_3 などの酸化物が注目されている。Nb または La を高濃度にドーピングした SrTiO_3 でも、高い性能指数が報告されている。

太陽光発電と温度差発電を組み合わせる試みは少なく、今後の環境問題への先駆的な基礎研究になると期待される。

2. 研究の目的

本研究ではチタン系酸化物を用い、色素増感太陽電池と温度差発電を組み合わせた光電変換・熱電変換ハイブリッド素子への可能性を探る。

- (1) 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、結晶構造を明らかにする。
- (2) 照射下でゼーベック効果を観測し、光励起された電子が熱電効果に寄与するか否かを明らかにする。

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

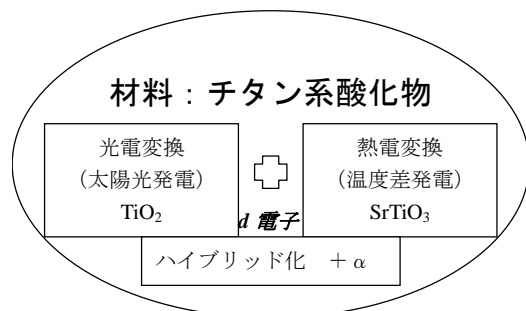


図1 本研究のアイデア

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。 TiO_2 薄膜は光触媒効果の大きいアナターゼ型の結晶が出来るよう試行錯誤を行う。また、 SrTiO_3 薄膜も同様に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。さらに SrTiO_3 を結晶成長した後、 TiO_2 を結晶成長することにより、 $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ 界面を形成した薄膜を作製する。結晶中の評価には、X線回折(XRD)とオージェ電子分光(AES)を用いる。

(2) 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。この際、再現性よく試料を作製できるように様々な視点で設計・比較・検討を行う。

(3) ゼーベック効果測定装置の作製と照射下での $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ 膜の熱電効率の測定

ゼーベック効果を測定できるシステムを作製する。冷媒としての液体窒素やヒーターを組み合わせ、広い温度範囲 (80K-700K) で測定できるよう整備を行う。そして、この装置を用い、市販の $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ 単結晶の熱電効率の測定、およびスパッタリング法で作製した薄膜等の熱電効率を測定する。さらに、薄膜への照射の有無で、 $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ の熱電効率が変わるかどうかを測定する。

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化の可能性を探るため、主に基礎材料となる色素増感太陽電池の電極材料である TiO_2 薄膜、温度差発電材料である $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ 薄膜の結晶成長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 薄膜の成長とアニール効果

RF スパッタリング法を用いて酸素無供給下で SrTiO_3 薄膜を作成し、X線回折装置を用いて評価を行った。通常スパッタリング法で酸化物の結晶を作製するときには酸素の不足分を補うために酸素ガスを混合することが多い。しかし本研究では、アモルファスを作る目的から酸素を

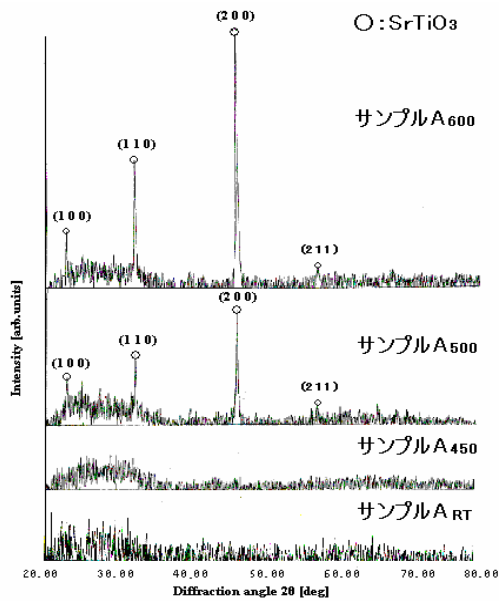


図 2 SrTiO₃ 薄膜の大気中アニール後の X 線回折

供給せずに成膜した。市販の SrTiO₃ ターゲット、純粋な Ar ガスを用い、基板温度を室温にして SrTiO₃ の成長を行った。成膜後、大気中から酸素を取り込み結晶化させることを目的に、アモルファスの薄膜を大気中でアニールし、結晶性を評価した。

図 2 は、基板温度が室温でスパッタリングした同一試料を大気中で異なる温度で 1 時間アニールを行ったときの X 線回折の結果である。成長後 (サンプル A_{RT}) 回折ピークはほとんどないが、アニールを行うことにより SrTiO₃ の立方晶系の (100)、(110)、(200) 面からの回折ピークが現れた。このことから、成長後アモルファスであった薄膜がアニールを施すことにより、大気中で結晶化することがわかった。

また、オージェ電子分光の結果から、市販の単結晶 SrTiO₃ とアニール処理した SrTiO₃ 薄膜 (図 2 のサンプル A₆₀₀) の元素組成比は一致した。このことは、アニール後の薄膜が、化学量論的な薄膜であることを示唆している。

これらの結果から、酸素供給なしで成長を行っても、成膜後にアニール処理を行うことにより結晶化することがわかった。これは、低コストで SrTiO₃ を作製する手段として有効である。

(2) Nb ドープ SrTiO₃ 薄膜の成長とアニール効果

RF スパッタリング法を用いて SrTiO₃ 薄

膜に Nb をドープするために、自作ターゲット材料を作製し、SrTiO₃:Nb 薄膜を成膜した。自作ターゲットは、SrTiO₃ 粉末と Nb₂O₅ 粉末を混合し加熱圧着したものを用意した。ドープをしない場合と同様に、酸素無供給下、室温でスパッタリングしたアモルファス薄膜を大気中でアニールを行うことにより、図 3 のように立方晶の SrTiO₃ が成膜できることがわかった。アニール温度が高いほど、結晶性が良いことがわかった。

また、自作ターゲットに SrTiO₃ 粉末と金属 Nb 粉末を混合し加熱圧着したもので同様に成膜し比較すると、Nb₂O₅ 粉末を用いた方が X 線回折ピークが多く結晶状態がよいことがわかった。

さらに、オージェ電子分光の結果から、薄膜中に Nb 元素が取り込まれていることを確認した。Nb 組成が 4% のターゲットを用いたとき、オージェ電子分光の結果から見積もった薄膜中の Nb 組成は 0.1% であることがわかった。加えて酸素無供給下であるにもかかわらず、薄膜中には酸素が多く含まれていることもわかった。

これらの結果から、アニール後の試料は SrTiO₃:Nb が結晶化していること、薄膜中に Nb が取り込まれていることが確認された。

(3) 粉末焼結ターゲットによる TiO₂ 薄膜の成長と評価

酸素無供給下で市販の TiO₂ ターゲットを用いてスパッタリングを行うと、基板温度が室温ではアモルファス、550°C ではルチル型の結晶が成膜できる。色素増感太陽電池の電極材料として用いる TiO₂ はアナターゼ型が望ましい。しかしながらスパッタリングパラメーターの基板温度、スパッタ電力、ガス圧、基板を変化させてもアナターゼ型の結晶はできなかった。

そこで、粉末のアナターゼ型 TiO₂ から

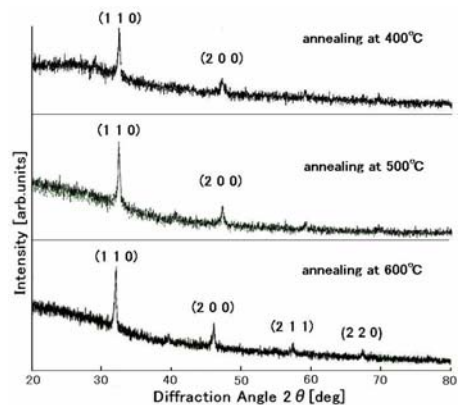


図 3 SrTiO₃:Nb 薄膜の大気中アニール後の X 線回折

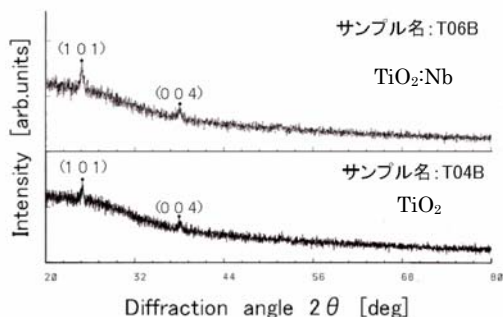


図4 TiO₂及びTiO₂:Nb 薄膜のX線回折

自作したターゲットを用いて成膜を行った。成膜は室温で酸素無供給下で行い、成長終了後大気中にて600℃で1時間アニールした。図4に、アナターゼ型TiO₂粉末焼結ターゲットを用いた試料(サンプルT04B)、アナターゼ型TiO₂粉末と金属Nb粉末(2%)の混合焼結ターゲットを用いた試料(サンプルT06B)のX線回折結果を示す。両方の薄膜ともアナターゼ型の結晶面(101)、(004)によるピークが確認された。

これらの結果から、酸素無供給下でスパッタリングした薄膜にアニール処理することにより、アナターゼ型TiO₂の成膜に成功した。このような成長法は、他に例はなく、安価にTiO₂/SrTiO₃:Nb薄膜を作製する手法として非常に有効である。

(4) 色素増感太陽電池の製作

市販のナノサイズTiO₂を用いて、色素増感太陽電池(グレッツェル・セル)を作製し、発電を確認した。さらにセルを工夫し、スパッタリング法で用いる基板と同じ大きさの1cm角のもので作製し、再現性よく(約10%のばらつき)発電効率が一定のものを作ることができた。

(5) 光照射下での導電性SrTiO₃膜のゼーベック効果

光照射下で市販の導電性SrTiO₃膜のゼーベック効果を測定したところ、光照射がない場合と比べてゼーベック係数に若干の変化がみられた。原因は特定できていないが、励起光の工夫により光励起が熱電効果に影響を与える可能性があるのではないかと考えている。

(6) 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色素増感太陽電池の電極材料(TiO₂薄膜)、および温度差発電材料(SrTiO₃:Nb薄膜)とも

に、スパッタリング法を用いて酸素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、発電効率が同程度で再現性のよい色素増感太陽電池が作成できたこと、光照射下で導電性SrTiO₃膜のゼーベック効果に若干の変化が見られたことから、ハイブリッド素子作製の準備ができた。

現段階ではTiO₂/SrTiO₃:Nb多層膜の成長やSrTiO₃: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SrTiO₃:Nb薄膜のキャリアが活性化でき、薄膜上にTiO₂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SrTiO₃に注入が確認できれば、ハイブリッド化に道が開ける。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計1件)

新浜 尚幸、山家 卓也、篁 耕司、吉本 健一、RFスパッタリングを用いた酸素無供給下でのSrTiO₃薄膜の成長とアニール効果、第44回応用物理学会北海道支部/第5回日本光学会北海道地区合同学術講演会、平成21年1月9日、北海道函館市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

篁 耕司 (KOJI TAKAMURA)

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