

平成 21 年 5 月 29 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2006-2008

課題番号：18510096

研究課題名 (和文) フォトニック結晶で形成された電極系の光励起キャリア
ダイナミクスと光電変換特性研究課題名 (英文) Photoexcited carrier dynamics and photovoltaic properties of the
electrodes composed with photonic crystal

研究代表者

豊田 太郎 (TOYODA TARO)

電気通信大学・電気通信学部・教授

研究者番号：40217576

1. 研究成果の概要：

我々の開発した新手法を適用しTiO₂フォトニック結晶光電極の作製を行い、周期構造と壁厚を制御することが可能となった。cdSe量子ドットの吸着時間と光電変換特性との関係について検討を行った。その結果、光電変換特性が最大値を示す最適時間が判明した。ここで光電変換効率の計測には、試料面積と光照射面積との検討、さらに対極の検討（材質と構造）を行い、再現性良く3%を超える値を得ることが可能となった。過渡応答特性評価から、最適な電子と正孔の緩和時間で光電変換効率が向上することを見出した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,600,000	0	1,600,000
2007年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	600,000	4,200,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ材料創製、半導体量子ドット

1. 研究開始当初の背景

半導体ナノ粒子系（量子ドット系）では、量子閉じ込め効果の出現により、光機能性の大きな向上が見られる。またそれらのフォトニック結晶化による、光局在性を利用する応用が活発に検討されている。ここで、TiO₂ナ

2. 研究の目的

本研究は、高効率分光増感太陽電池を念頭に置き、(1)TiO₂フォトニック結晶で形成された光電極の作製と評価、(2)(1)の系に対して従来の有機色素増感に代わる半導体量子ドットと金属量子ドットによる分光増感を対

ノ粒子では、有機色素を増感剤として適用する色素増感太陽電池の研究が活発に進められている。一方、近年有機色素系に比べて新奇な物性を示す半導体量子ドットを、増感剤として適用する分光増感太陽電池の研究が活発化している。また、基板となる電極に関してはその表面形態が光電変換特性の影響を与えると考えられてはいたが、系統的な研究はほとんど行われていなかった。

3. 研究の方法

(1) TiO_2 フォトニック結晶で形成された光電極の作製と評価

ポリスチレン(PS)ラテックスの自己組織化を利用して、透明電極FTO上に鋳型を形成した。形成条件として、PS濃度、形成温度、蒸発速度の検討を対象とした。続いて、鋳型の間隙に TiCl_4 を充填前駆体として適用してフォトニック結晶の形成を図った。形成条件として、 TiCl_4 のメタノール中希釈濃度、加水分解時間・温度・湿度、熱処理温度・時間、PSサイズの検討を対象とした。形成したフォトニック電極に対して、構造評価(XRD, SEM)、定常評価(光吸収、光反射、光電流)を行った。

(2) 半導体ならびに金属量子ドット吸着と過渡応答評価

半導体量子ドットは、有機色素に比べ多くの利点があるにもかかわらず、増感剤に適用する研究は少なかったが、近年研究報告が急増している。本研究では半導体(CdSe)以外にプラズモン共鳴による電界増大を可能とする金属(Au)量子ドットの分光増感についても検討を行った。CdSe量子ドットならびにAu量子ドットは化学吸着法を適用し作製を行った。作製パラメータとして、吸着時間と温度、混合反応溶液の混合率・濃度を対象として検討を行った。これらの吸着系に対して、構造評価(XRD, SEM)、定常評価(光吸収、光電流)を行った。

光エネルギー緩和の評価として、無輻射緩和過程を反映する過渡回折格子法を適用した。この計測法は、過渡吸収法と異なり電子と正孔の両キャリアの緩和を評価出来る。今回、最近我々の共同研究者によって開発された「改良型過渡回折格子法」を適用し、有用な情報を得ることが出来た。

4. 研究成果

- (1) PSラテックスの粒径とフォトニックバンドとの相関を見出した。粒径の増加と共に、フォトニックバンドは低エネルギー側(長波長側)にシフトすることが判明した。
- (2) CdSe量子ドットによる分光増感特性は

象として、制御されたフォトニック結晶光電極創製の条件と、各種定常ならびに過渡応答特性評価による光エネルギー緩和機構の解明を通して、太陽電池の光電変換効率の向上化に還元する。従来色素増感太陽電池の形成には TiO_2 ナノ粒子を使用するが、フォトニック結晶を適用することで励起キャリアの寿命が大幅に長期化し、その結果拡散距離増大が図れ、効率良く電荷分離を促進する。

フォトニックバンドと相関があり、最適なPSラテックス粒径が存在することがわかった。CdSe量子ドット増感太陽電池を形成し、光電変換効率の評価を行った。その際、CdSe量子ドットにZnSによる表面保護を施した。さらに、対極を従来のPtから Cu_2S に交換した結果、3.4%の光電変換効率が得られた。この値は、従来報告されている半導体量子ドット増感太陽電池の中では最高値を示す。

(3) Au量子ドットを吸着した光電極では、表面プラズモン共鳴による光吸収が観測された。しかし、光吸収が観測されたにも関わらず、光電流の発生は見られなかった。続いてCdSe量子ドットとAu量子ドットの複合した増感剤を適用した結果、光電流の向上を見出した。これは、Au量子ドットによるプラズモン共鳴増強場の出現を示唆している。

(4) CdSe量子ドット内の光励起電子は粒径の増大と共に、その緩和時間が増加した。光電変換効率が最大になる粒径を境にして、緩和時間の増加率が異なることを見出した。ここで一般の TiO_2 ナノ粒子集合光電極では光励起正孔の緩和時間は粒径には依存しないが、フォトニック結晶光電極では光励起正孔の緩和時間依存性が見られ、光励起電子の場合と同様の傾向が見られた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10件)

- ① T. Toyoda, T. Tsugawa, and Q. Shen, Photoacoustic spectra of Au quantum dots adsorbed on nanostructured TiO_2 electrodes together with the photoelectrochemical current characteristics, *Journal of Applied Physics*, Vol. 105, pp. 034314-1-034314-5 (2009). (査読有)
- ② T. Toyoda, J. Kobayashi, and Q. Shen, Correlation between crystal growth

- and photosensitization of nanostructured TiO₂ electrodes using supporting Ti substrates by self-assembled CdSe quantum dots, *Thin Solid Films* Vol. 516, pp. 2426-2431 (2008) (査読有)
- ③ Q. Shen, J. Kobayashi, L. J. Diguna, and T. Toyoda, Effect of ZnS coating on the Quantum dot-sensitized solar cells, *Journal of Applied Physics* Vol. 103 pp. 084304-1 - 08430405 (2008). (査読有)
- ④ Q. Shen, K. Katayama, T. Sawada, and T. Toyoda, Characterization of electron transfer from CdSe quantum dots to nanostructured TiO₂ electrode using a near-field heterodyne transient grating technique, *Thin Solid Films* Vol. 516, pp. 5927-5930 (2008). (査読有)
- ⑤ Q. Shen, M. Yanai, K. Katayama, T. Sawada, and T. Toyoda, Optical absorption, photosensitization, and ultrafast carrier dynamic investigations of CdSe quantum dots grafted onto nanostructured SnO₂ electrodes and fluorine-doped tin oxide (FTO) glass, *Chemical Physics Letters* Vol. 442, pp. 89-96 (2007). (査読有)
- ⑥ L. J. Diguna, Q. Shen, J. Kobayashi, and T. Toyoda, High efficiency of CdSe quantum dot-sensitized TiO₂ inverse opal solar cells, *Applied Physics Letters* Vol. 91, pp. 023116-1 - 023116-3 (2007). (査読有)
- ⑦ T. Toyoda, T. Uehata, R. Suganuma, S. Tamura, A. Sato, K. Yamamoto, Q. Shen, and N. Kobayashi, Crystal growth of CdSe quantum dots adsorbed on nanoparticle, inverse opal, and nanotube TiO₂ photoelectrodes characterized by photoacoustic spectroscopy, *Japanese Journal of Applied Physics* Vol. 48, pp. 4616-4621 (2007). (査読有)
- ⑧ L. J. Diguna, Q. Shen, A. Sato, K. Katayama, and T. Toyoda, Optical absorption and ultrafast carrier dynamics characterization of CdSe quantum dots deposited on different morphologies of nanostructured TiO₂ films, *Materials Science and Engineering C* Vol. 27, pp. 1514-1520 (2007). (査読有)
- ⑨ L. J. Diguna, M. Murakami, A. Sato, Y. Kumagai, T. Ishihara, N. Kobayashi, Q. Shen, and T. Toyoda, Photoacoustic and photoelectrochemical characterization of inverse opal TiO₂ sensitized with CdSe quantum dots, *Japanese Journal of Applied Physics* Vol. 45, pp. 5563-5568 (2006). (査読有)
- ⑩ Q. Shen, K. Katayama, T. Sawada, M. Yamaguchi, and T. Toyoda, Photoelectrochemical and ultrafast carrier dynamic investigations of TiO₂ electrodes composed of nanotube and nanowires sensitized with CdSe quantum dots, *Japanese Journal of Applied Physics* Vol. 45, pp. 5569-5574 (2006). (査読有)

[学会発表] (計 20 件)

- ① 豊田太郎、沈 青、量子ドット分光増感と光電変換特性、日本化学会第 89 回春季年会 (平成 21 年 3 月 27 日、船橋市)
- ② T. Toyoda, Photoacoustic and ultrafast carrier dynamic properties of CdSe quantum dot-sensitized solar cells using inverse opal TiO₂ electrodes, 24th Regional Conference on Solid State Science and Technology (Nov. 30, 2008, Port Dickson, Malaysia)
- ③ 田村 聡、山田 灯、沈 青、豊田太郎、陽極化成法により作製したTiO₂ナノチューブ電極の光音響スペクトルと光電気化学特性、第 29 回日本熱物性シンポジウム (平成 20 年 10 月 8 日、東京)
- ④ 沈 青、菅沼利人、片山健二、澤田嗣郎、豊田太郎、ナノ構造TiO₂電極に吸着したAu量子ドットの光音響スペクトルと過渡応答評価、第 29 回日本熱物性シンポジウム (平成 20 年 10 月 8 日、東京)
- ⑤ 豊田太郎、沈 青、半導体量子ドットの光励起キャリアと光電変換特性、第 57 回高分子討論会 (平成 20 年 9 月 26 日、大阪市)
- ⑥ 鮎沢康正、リナ・デイグナ、沈 青、豊田太郎、CdSe量子ドットを吸着したTiO₂逆オパール構造の反射スペクトル、第 69 回応用物理学会学術講演会 (平成 20 年 9 月 3 日、春日井市)
- ⑦ 吉田征央、沈 青、堺 英樹、豊田太郎、CdSe量子ドットを吸着したルチル/アナターゼ型ナノ構造TiO₂電極の光電変換特性、第 69 回応用物理学会学術講演会 (平成 20 年 9 月 3 日、春日井市)
- ⑧ T. Toyoda, A. Sato, K. Katayama, T. Sawada, and Q. Shen, Photoacoustic spectra and ultrafast carrier dynamics of nanostructured TiO₂ electrodes adsorbed with CdS quantum dots, 17th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (July 28, 2008, Sydney, Australia)

- ⑨ L. J. Diguna, Q. Shen, J. Kobayashi, and T. Toyoda, Efficient CdSe QD-sensitized TiO₂ inverse opal solar cells, 17th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (July 29, 2008, Sydney, Australia)
- ⑩ Q. Shen, K. Katayama, T. Sawada, and T. Toyoda, Characterization of electron transfer from CdSe quantum dots to nanostructured TiO₂ electrodes using a near-field heterodyne transient grating technique, 17th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (July 29, 2008, Sydney, Australia)
- ⑪ T. Toyoda, N. Kobayashi, and Q. Shen, Crystal growth of CdSe quantum dots adsorbed on nanoparticles, inverse opal, and nanotube TiO₂ photoelectrodes characterized by photoacoustic spectroscopy, 17th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (July 29, 2008, Sydney, Australia)
- ⑫ 任 智弘、沈 青、豊田太郎、Ti板上に形成したナノ構造TiO₂電極のCdSe量子ドット吸着による分光増感特性、第55回応用物理学関係連合講演会(平成20年3月27日、船橋市)
- ⑬ 田村 聡、山本佳奈、沈 青、豊田太郎、量子ドット増感型TiO₂ナノチューブ電極の特性、第55回応用物理学関係連合講演会(平成20年3月27日、船橋市)
- ⑭ 吉田征央、沈 青、豊田太郎、ルチル型とアナターゼ型が混合したナノ構造TiO₂電極の過渡光電流特性、第55回応用物理学関係連合講演会(平成20年3月27日、船橋市)
- ⑮ 石田敬樹、沈 青、豊田太郎、ZnSコーティングしたCdSe量子ドット増感型太陽電池の光電変換特性、第55回応用物理学関係連合講演会(平成20年3月30日、船橋市)
- ⑯ L. J. Diguna, Q. Shen, J. Kobayashi, and T. Toyoda, Effect of surface modification on the photovoltaic properties of CdSe quantum dot-sensitized TiO₂ inverse opal solar cells, 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (Dec. 4, 2007, Fukuoka)
- ⑰ T. Toyoda, T. Uehata, L. J. Diguna, and Q. Shen, Dependence of the photovoltaic properties of CdSe quantum dot-sensitized solar cells on the thickness of TiO₂ electrodes, 17th

International Photovoltaic Science and Engineering Conference (Dec. 4, 2007, Fukuoka)

- ⑱ Q. Shen, K. Katayama, T. Sawada, and T. Toyoda, Characterization of carrier dynamics in semiconductor nanomaterials using near-field heterodyne transient grating technique, 20th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (Nov. 6, 2007, Kyoto)
- ⑲ 豊田太郎、沈 青、半導体量子ドットの分光増感特性と過渡応答評価、日本化学会第1回東支部大会(平成19年9月27日、東京)
- ⑳ 豊田太郎、沈 青、各種表面形態の異なるナノ構造TiO₂電極に吸着したCdSe量子ドットの分光増感と過渡応答特性、第56回高分子討論会(平成19年9月21日、名古屋)

[図書] (計 1 件)

- ① 豊田太郎(編集・共著)、朝倉書店、電子材料ハンドブック、発行年2006、総ページ数989

[産業財産権]

○出願状況(計 件)
なし

○取得状況(計 件)
なし

[その他]

ホームページ

<http://www.pc.uec.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

豊田太郎 (TOYODA TARO)

電気通信大学・電気通信学部・教授

研究者番号：40217576

(2) 研究分担者

沈 青 (SHEN QING)

電気通信大学・電気通信学部・助教

研究者番号：50282926

(3) 連携研究者

なし