3Ap02

吸着色素から半導体伝導帯への段階的な超高速電子注入過程

(2): 高効率電荷分離機構の検討

(産総研¹・NEDO²) 古部昭広¹,加藤隆二¹,原浩二郎¹,吉原利忠¹,玉城喜章², 村井美紀¹,村田重夫¹,荒川裕則¹,立矢正典¹

【序】我々はこれまでに、半導体表面に吸着した励起色素か ら伝導帯への電子注入過程を、可視・近赤外領域のフェムト 秒分光を用いて詳細に調べてきた。最近、電子注入過程は、 色素 - 界面 - バルク伝導帯と段階的に進むことを見いだし た。[1] この界面の中間状態を、電荷移動相互作用に基づく 励起分子と半導体表面準位の複合体(エキシプレックス)と 帰属している。これを図1および式1で表している。つまり、 光励起で生じた励起表面吸着分子は非常に早い時間(100 fs 以内)に半導体表面の局在準位と相互作用しコンプレックス



図1 段階的電子注入過程のスキーム

を形成する。そしてピコ秒領域の時間でコンプレックスは酸化色素と半導体(ここでは酸化亜鉛) 内の伝導電子に分離する。

このコンプレックスはほとんど再結合せず、分離効率は80%以上と非常に高い。半導体表面近傍のバンドの曲がりが与える電位勾配が一つの原因であると考えている。今回、この電荷分離機構の詳細について、フェムト秒分光の実験とあわせて議論する。

【方法】過渡吸収測定の光源は、再生増幅フェムト秒チタンサファイアレーザー(800 nm, 50 fs, 1.3 mJ, 1 kHz, Super Spitfire, Spectra Physics)である。OPA の出力(波長 540 nm, ~10 μ J)を励起光に、基本波をサファイアに集光して得た白色光、あるいは 1.2 ~ 2.7 μ m の OPA 出力をプローブ光に用いた。InGaAs フォトダイオードあるいは MCT 検出器により近赤外プローブ光を観測した。ガラス基板に焼成した ZnO, TiO₂ナノ微粒子膜(厚さ~5 μ m)にクマリン 2311 色素を吸着させ乾燥したのち試料とした。

【結果】図2上に定常あるいはナノ秒過渡吸収測定によって得られた参照スペクトルを示す。定 常蛍光と最低一重項励起状態は溶液中色素分子、酸化体はそれにアクセプター分子を添加し測定 した。基底状態の吸収は色素吸着酸化亜鉛膜のものである。色素吸着していない酸化亜鉛膜を紫 外光でバンドギャップ励起し伝導電子の吸収スペクトルを得た。図2下はクマリン色素吸着酸化 亜鉛膜の励起後2および100ps後の過渡吸収スペクトルである。励起後2psにおいて、波長1000 nm 付近に二つのピークを持つ特徴的な酸化色素の吸収が観測されている。赤外域(900-1300 nm) にブロードな吸収が重なっており、さらに溶液中色素の蛍光スペクトルよりも長波長側に蛍光誘 導放出が観測されている。これらをイオン的なエキシプレックスと帰属した。つまり、色素をド ナー(D)、表面準位をアクセプター(A)とすると、酸化色素(D+)が電子をトラップした酸化 亜鉛表面準位(A·)と電荷移動的な相互作用をしており、イオン的状態(D+A·)に中性状態(D*A) が混ざっている。近赤外の吸収バンドはイオン 中性遷移(D+A· D*A)によるもので、発光 はD+A·がD+Aに戻る遷移である。エキシプレックスの立ち上がりは100 fs 以内であり、減衰は 1~10 ps の多成分指数関数的であった。この減衰に対応し伝導電子の吸収バンドの立ち上がりが 観測され、イオン性エキシプレックスを経由する段階的電子注入が明確に観測された。



図 2 上) クマリン 2311 色素、酸化亜鉛中伝導電子の吸収・発光スペクトル。
下) クマリン 2311 色素吸着酸化亜鉛膜の過渡吸収スペクトル。

【考察】ここで、表面に存在する電子に着目する と、電子は正イオンによるクーロンポテンシャル により束縛され、同時にn型半導体表面に存在す るバンドの曲がりによって表面からバルクに引き 込まれる。バンドの曲がりは熱励起キャリア濃度 n_d 、空 乏 層 の 厚 さ w、誘電率 ϵ を 用 い て $n_d e/(2\epsilon_0\epsilon)(w-x)^2$ と表される。文献値[2]を用いて計算



すると、表面付近でのクーロンポテンシャルとバンドの曲がり、これらの和は図3のようになる。 ここで正イオンはカルボキシル基の長さを考慮して表面から5Åの距離にあるとした。伝導帯の 底をエネルギー原点としている。表面電子は、表面から18Å付近にあるポテンシャルの山を越え るとスムーズにバルクに移動しイオンから離れていくことが分かる。実際には、最表面での双極 子、表面に沿う方向の電子の動き、熱励起キャリアによるクーロンポテンシャルの遮蔽などの効 果もあり、電子はより正イオンから解離しやすいのではないかと推測している。

文献:

1. Furube, A.; Katoh, R.; Hara, K.; Murata, S.; Arakawa, H.; Tachiya, M. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 4162.

2. Ayouchi, R.; Leinen, D.; Martin, F.; Gabas, M.; Dalchiele, E.; Ramos-Barrado, J. R. *Thin Solid Films* **2003**, *426*, 68.