過渡吸収分光法による酸化チタンナノ微粒子膜中の 電子と正孔の吸収スペクトル

(産総研¹, NEDO²) ○吉原 利忠¹・加藤 隆二¹・古部 昭広¹・原 浩二郎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

【序論】酸化チタンは、光触媒や色素増感太陽電池の半導体電極として用いられている。酸化チタンにバンドギャップ以上のエネルギーをもつ光を照射すると、電子と正孔が生成し、表面上で酸化還元反応を起こす。これらの反応を追跡するためには、過渡吸収法により、半導体内に生成した電子と正孔の挙動を調べることが、有効な方法の1つである。しかしながら、多くの研究報告があるにもかかわらず、電子と正孔の吸収スペクトルの帰属については明確に分かっていない。これは、観測されるスペクトルがブロードであること、電子と正孔が重なりあっていることが挙げられる。さらに、測定試料の多くがコロイドであるため、安定に測定できる実験条件や環境が限られていること、また、測定可能な波長領域も限られていることが帰属を困難にしている。ここでは、測定試料として酸化チタンナノ微粒子膜を用いた。この膜は、ナノコロイドを焼結した多孔質膜であるので、様々な溶液中で測定可能であり、電子と正孔の界面反応を追跡することができる。電子と正孔の吸収スペクトルを分割して測定するために、正孔補足剤としてメタノール、電子補足剤としてョウ素酸を用いて、可視から近赤外領域で過渡吸収スペクトルの測定をおこなった。

【実験】透明な酸化チタンナノ微粒子膜は,酸化チタン微粒子を含むペーストをガラス基板上にスクリーン印刷した後,焼成(500 \mathbb{C} , 2 時間)して作製した。過渡吸収測定は,高感度可視-近赤外過渡吸収分光計を用いて測定した[1]。励起光源にはパルス幅 10 ns の $\mathbb{N}d^{3+}YAG$ レーザーの第 3 高調波(355 nm)を用いた。プローブ光源は,可視領域ではキセノンランプ,近赤外領域ではハロゲンランプを用いた。試料を通過したプローブ光は分光した後,Si-PIN フォトダイオード(可視領域),または MCT 近赤外光検出器によって光電流を得た。励起による微小変化を測定するため,光電流はAC カップリングのプリアンプ(1 kHz カットオフ)によって,AC 成分のみを増幅した後,さらに増幅してオシロスコープで計測した。この装置の測定可能波長範囲は400 – 3000 nm,時間分解能は 50 ns,減衰の形を測定できる最低吸光度変化は $\mathbb{10}^{-5}$ 程度である。

【結果・考察】図1(a)に355 nm レーザー励起後に観測された酸化チタンナノ微粒子膜の可視-近赤外過渡吸収スペクトルを示す。可視波長領域では560 nm 付近にピークを示すブロードな吸収スペクトルが観測された。また、近赤外波長領域では、長波長側に向かって単調に増加する形のスペクトルが観測された。600 nm で吸光度の時間

変化を測定したところ、レーザー光強度に強く依存し、強度の増加に伴って減衰速度が速くなった。これは酸化チタン中に生成した電子と正孔の生成量が増加し、2次の再結合速度が増加したためと考えている。近赤外波長領域を測定した場合も、同様な挙動が観測された。

酸化チタンナノ微粒子膜中に生成した電子と正孔のうち、電子の吸収スペクトルだけを観測するために、正孔補足剤であるメタノール中で過渡吸収スペクトルの測定をおこなった。図1(b)に観測されたスペクトルを示す。可視波長領域に特定のピークは観測されず、スペクトルは長波長側に向けて単調に増加する傾向を示している。近赤外波長領域では正孔補足剤がないときと同様に長波長側に向けて単調増加していくスペクトルが観測された。このスペクトルは、酸化チタンを電極に用いた電気化学セルにおいて、負のバイアスを印加して得られた電子の吸収スペクトルとも一致している。これらのことから、酸化チタン中の電子は、可視領域から近赤外領域に向けて単調に増加していくスペクトルを与えることがわかった。これは光遷移の終状態が連続状態である場合に見られる傾向であり、半導体中の電子が伝導帯の高い準位へ遷移するスペクトルと帰属できる。これらの結果から、図1(a)で観測された560 nm 付近にピークを示す吸収バンドは、光励起によって生成した正孔の吸収バンドと考えることができる。それを明らかにするために、電子補足剤であるョウ素酸を用いて過渡吸収スペクトルを測定した。その結果については当日議論する。

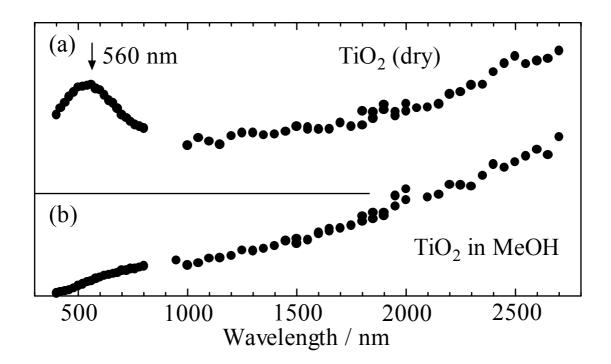


図1 酸化チタンナノ微粒子膜の過渡吸収スペクトル

【参考文献】

[1] R. Katoh et al., J. Chem. Phys. B, **2002**, 106, 12957-12964.