

(産総研) ○村井美紀、玉城喜章\*、古部昭広、渡邊貞之、加藤隆二

(\*NEDO フェロー)

【序論】酸化チタンなどの酸化物半導体に紫外線を照射することによって、電子と正孔が生成する。これらは再結合によって消失する他に、反応性が高いため、表面に吸着した化学種とも反応する。この反応は、光触媒や色素増感太陽電池などの反応素過程であり、我々は過渡吸収分光によって、その反応ダイナミクスを追跡することを目的としている<sup>1)</sup>。しかし、通常の過渡吸収分光においては励起光強度が強いため、吸着化学種との反応よりも高密度励起効果によって再結合反応が支配的になる。そのため、電子・正孔と吸着化学種との反応ダイナミクスを検討するためには、低密度励起下での過渡吸収測定技術の開発が必要になる。

我々は、**10 nm** 程度の粒径のコロイドを焼結した多孔質膜である、ナノ微粒子酸化チタン膜について研究している。この膜は、ナノ微粒子がお互いに弱く結合した構造をしており、ナノ微粒子としての性質も持っているといえる。この膜内に生成した電子と正孔の再結合反応ダイナミクスは、励起密度に大きく依存するが、**2 次反応 kinetics** で解釈することができない。これは、電子と正孔の拡散がトラップ-脱トラップ過程に支配されていることに加えて、励起密度の増加とともにトラップが実効的に埋められてしまう **Trap Filling** 効果が影響していると解釈されている<sup>2)</sup>。励起光強度が十分に弱い場合、再結合ダイナミクスは励起光強度に依存せずマイクロ秒からミリ秒程度に遅くなる。これは、1つの微粒子内に生成する電子・正孔が**1**対以下の密度になるため、いわゆるジェミネート再結合が支配的になることによるものと考えられている。

このような系において、電子や正孔と吸着化学種との反応ダイナミクスを検討するためには、高感度での過渡吸収分光計が必要である。我々のいままでの装置では、測定可能な時間領域が **100 μs** までであったため、吸着化学種との遅い反応の追跡ができなかった。そこで、**10<sup>-4</sup>** 程度の吸光度変化が測定できる高い感度を持ち、数 **100** マイクロ秒の時間領域まで測定可能な過渡吸収分光計の開発を行った。

【実験】測定に用いた試料は、酸化チタンナノ微粒子を含むペーストをガラス基板の上にスクリーン印刷した後、焼成 (**500°C**、**2** 時間) して作成したものである。

今回開発した高感度過渡吸収分光計の概略図を図 **1** に示す。励起光源には、**Q** スイッチ **YAG** レーザーの第 **3** 高調波 (**355 nm**) を、プローブ光源には、**He-Ne** レーザー (**632.8 nm**) を用いた。プローブ光は、ビームスプリッターで等分に分割し、一方

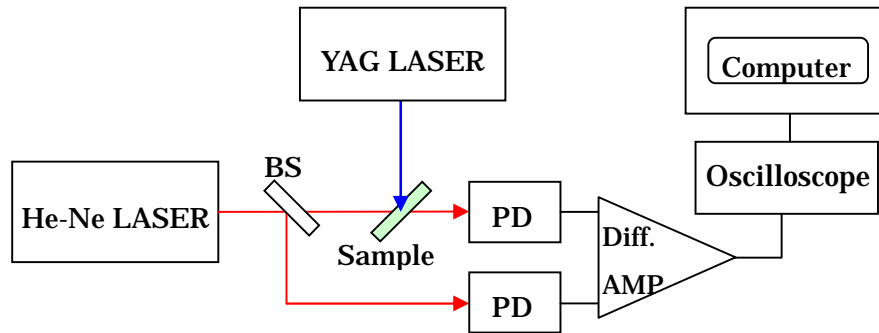


図 1 高感度過渡吸収分光計概略図。

のみを試料に透過させ、他方を参照光とした。それぞれの光を **Si-PIN** フォトダイオード(**PD**)で受光し、差動増幅器(**Diff.AMP**)に入力して差分をとり、過渡吸収による変化分のみを増幅した。その後、オシロスコープで計測し、コンピューターで演算を行った。

【結果】図 2 に酸化チタンナノ微粒子膜を **355 nm** で励起後、**632.8 nm** で観測した過渡吸収減衰曲線を示す。この波長では、主に正孔による吸収が観測されている<sup>1)</sup>。1つのナノ微粒子につき 1 対以下の電子・正孔が存在する程度まで励起光を弱くした条件になっている。観測時間については、**100 ns** から **100 ms** までの広い領域にわたって測定することができており、複雑な反応 **kinetics** を評価することができる。また吸光度変化については、 $t = 0$  において  $4 \times 10^{-4}$  という微小吸収変化量の減衰が測定できている。よって、目的とする低密度励起下での反応ダイナミクスの測定をするためには十分な測定時間範囲と感度をもつ装置であると結論できる。

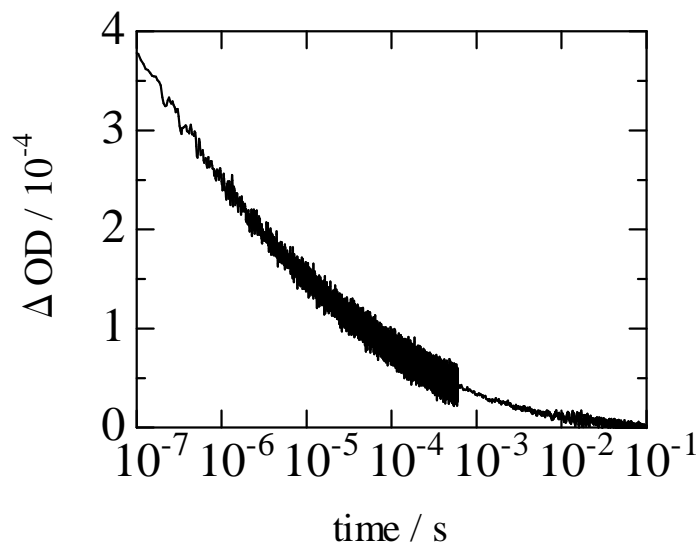


図 2 酸化チタンナノ微粒子膜に 355 nm を照射後、632.8 nm で観測した過渡吸収信号。

【参考文献】

- 1) T. Yoshihara et al., *J. Phys. Chem. B*, 108, 3819 (2004)
- 2) A. V. Barzykin and M. Tachiya, *J. Phys. Chem. B*, 106, 4356 (2002)