

TiO₂(110)表面への Ru 錯体色素吸着構造の STM 観察(東大院理¹・産総研²)佐古恵理香¹、近藤 寛¹、佐山和弘²、太田俊明¹

【序】

近年、シリコン半導体型にかわり、低コストで高エネルギー変換効率が見込まれる色素増感型太陽電池が注目を集めており、実用化を目指してエネルギー変換効率の向上に関する研究が進められている。この機構は光励起された色素分子から半導体基板の伝導帯への電子注入により進行しており、エネルギー変換効率向上のポイントはこの電子注入過程にあると考えられている。このため、色素と基板は強固に化学結合で吸着していることが求められているが、その吸着構造に関する直接的な情報は得られていない。

当研究室ではこれまで、STM、NEXAFS を用いてメロシアニン色素 / TiO₂(110)の吸着構造の研究を行ってきた¹⁾。その結果、STM 観察からは、吸着色素が TiO₂(110)表面上で基板の原子列 [001]方向に沿って凝集体を形成していることがわかった。また NEXAFS によって詳細な色素分子の吸着構造を検討した結果、メロシアニン色素はカルボキシル基によって TiO₂表面に吸着し、その分子面を表面垂直から 47° 傾けて配向していることが明らかになった。本研究では、色素増感型太陽電池研究の代表的な物質であり、エネルギー変換効率の高いことで知られている Ru 錯体色素 (N3: Ru(bpy)₂(NCS)₂, N718: Ru(bpy-tetrabutylammonium)₂(NCS)₂) を選び、それらが TiO₂(110)に吸着した表面について、STM 観察から吸着構造に関する知見を得ることを目的とした。

【実験】

STM は Omicron 社製の STM-1 を用いた。STM 観察はすべて超高真空中 (base pressure: 2×10^{-10} Torr 以下)、室温で行った。TiO₂(110)基板は大気中、800 °C で一昼夜焼成したのち、真空チャンバー内で Ar⁺スパッタリング、アニーリング (900K) によって (2 × 1) 清浄表面を得た。Ru 錯体色素 N3 と N718 について二通りの方法で試料作成を行った。(1) 湿式法: 真空内にて清浄化した TiO₂(110)基板を大気に取り出し、素早く各色素のエタノール飽和溶液中に一昼夜浸した後にエタノールにて洗浄する方法、(2) 真空噴霧法: 真空中にて、基板表面に各色素のエタノール溶液をパルスバルブにて噴きつける方法。

【結果と考察】

Fig. 1 に TiO₂ (110)-(2 × 1) 清浄表面の STM 像を示す。[001] 方向に伸びた Ti 原子列と、(2 × 1) 表面の特徴である [1₋10] 方向の cross link が確認できる。

まず湿式法にてサンプルを調整後、N3、N719/TiO₂(110)

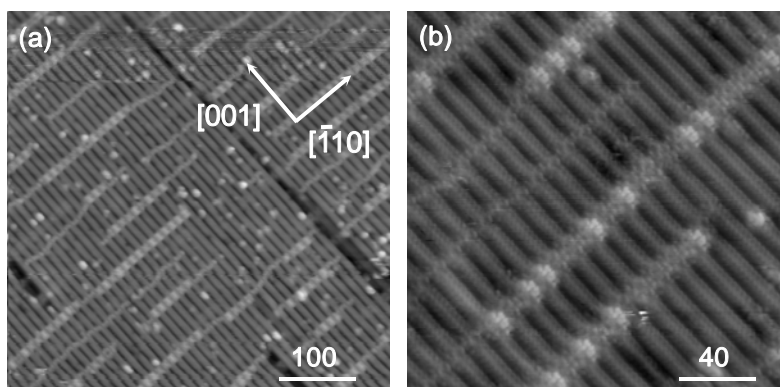


Fig. 1 TiO₂ (110)-(1x2)表面。(a) 500 × 500 nm、(b) 200 × 200 nm (V_b=2.0V, I_t=0.8nA)

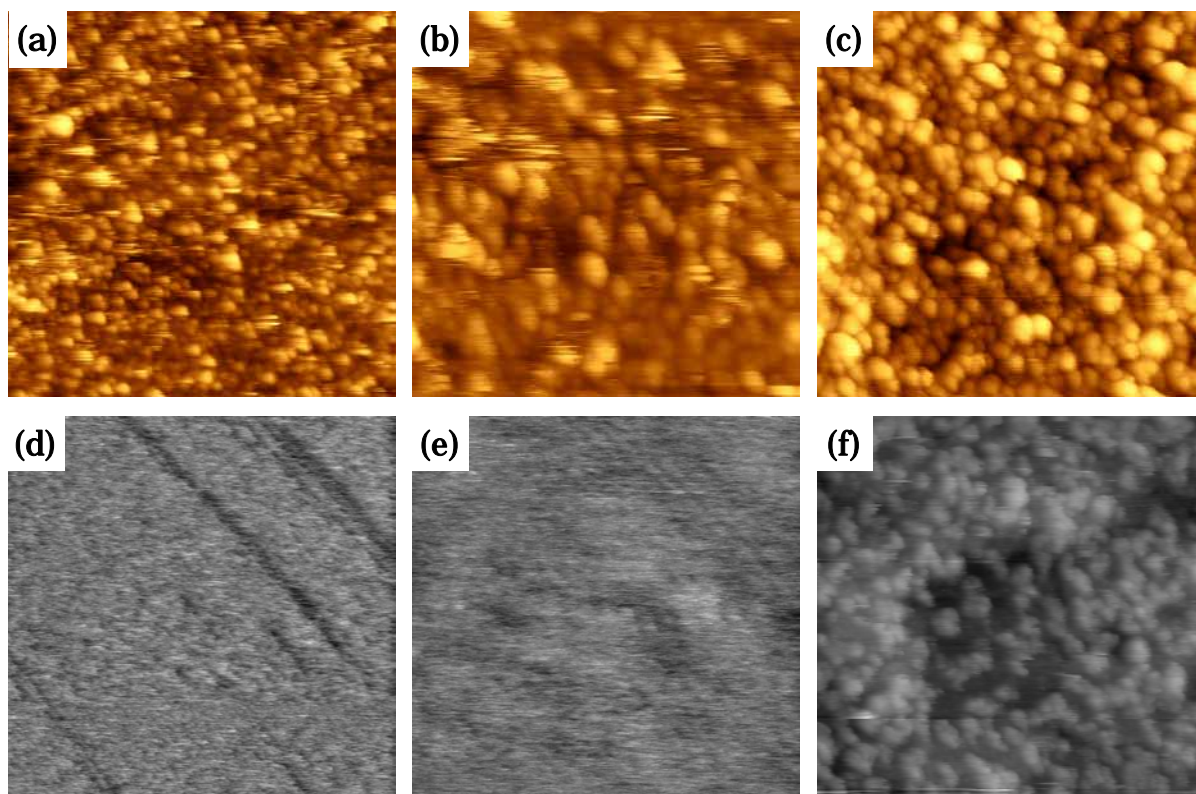


Fig. 2 N3/TiO₂ の STM 像。(a)1000 × 1000 、(b)500 × 500 、(c)100 アニール後(500 × 500) (d)(e)(f)は同じ条件での N719/TiO₂ ($V_s=2.0V$, $I_t=0.8nA$)

吸着基板を実験装置内に再び導入して STM 観察を行った結果を Fig. 2 に示す。上段が N3、下段が N719 を吸着させた際の、それぞれ 1000 × 1000 、 500 × 500 での像である。また、右欄(c), (f)には多層表面吸着の可能性を考慮して吸着試料を真空内で 100 程度までアニールした後の STM 像 (500 × 500) を示した。N3, N719 吸着表面いずれの場合も、アニール後に、色素吸着に伴う平均径 20 弱の凝集体が観測された。Fig. 3 に、真空噴霧法にて作成した N3/TiO₂(110)吸着表面の STM 像を示す。(a~c)はそれぞれ N3 エタノール溶液吸着前の清浄面と、噴きつけ回数を変化させた像である。2 回噴きつけた表面(b)では、cross link の上に多くの輝点が見られるが、3 回噴きつけた表面(c)では、cross link 構造は壊れ、平均径 20 の凝集体が観察されるようになる。これらの STM 像から、吸着初期には活性な cross link に比較的選択的に吸着するが、cross link 自身は吸着分子密度の増加に伴って壊れ、さらに分子同士が会合して凝集体を作ると考えられる。

1) A. Y. Matsuura, et al., Chem. Phys. Lett., 360 (2002) 133.

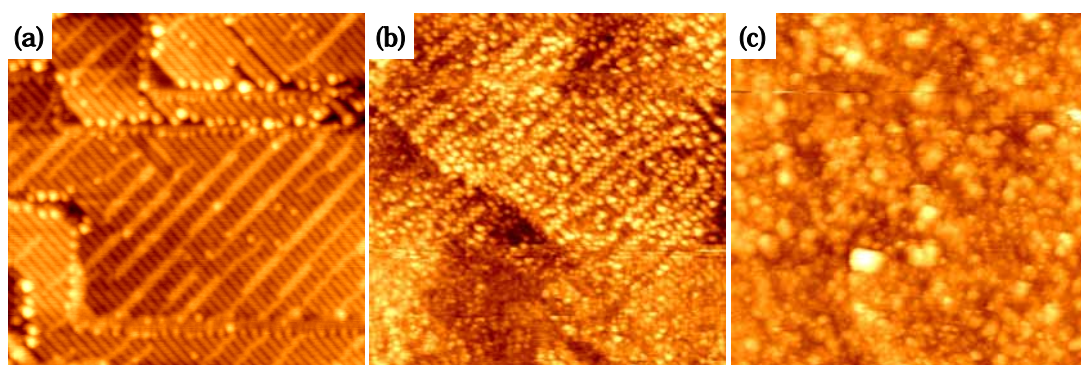


Fig. 3 真空噴霧法による N3/TiO₂ の STM 像。すべて 500 で(a)清浄面、(b)2 回、(c)3 回噴きつけ後