

# 酸化亜鉛単結晶電極を用いる 電気化学的方法による分光増感の研究

Study on Spectral Sensitization by means of the Electrochemical  
Method using a Zinc Oxide Single Crystal Electrode

藤 嶋 昭\* 林谷 英司\* 本多 健一\*

Akira FUJISHIMA, Eiji HAYASHITANI and Kenichi HONDA

## 1. 緒 言

著者らは数年前より、光電極反応の研究<sup>1)</sup>を、光励起される物質が溶液中の化学種である場合<sup>2)</sup>、ならびに、電極自身である場合<sup>3)</sup>(半導体の光電極反応)の二つの場合について、研究してきているが、前者の励起化学種からのキャリアーを検知するものとして、半導体電極を用いようとする試みを3、4年前より取上げてきた。その結果を本報に述べるが、同様の研究が Gerisher ら<sup>4)</sup>や Hanffe ら<sup>5)</sup>によって同時に開始されている。

半導体が光に感じて、キャリアーの増加を生ずるのは、光のエネルギーが半導体のバンド幅以上であることが一般に必要な。しかしそのバンド幅より長波長に吸収極大を有する色素を半導体表面に吸着させ、その波長の光を照射したとき、半導体中にキャリアーの増加が観測されることがある。この現象を分光増感と言い、これに用いられる色素を増感色素という。分光増感写真は写真科学で重要な課題であり、多くの研究がおこなわれている<sup>6)</sup>が、その機構についても電子伝達説<sup>7)</sup>、エネルギー伝達説<sup>8)</sup>、あるいは修正電子伝達説<sup>9)</sup>などが提案されている。

この分光増感に直接関連して、有機分子の励起状態の挙動自身も興味ある問題である。

本研究は電気化学的方法により分光増感を研究をおこなったもので、酸化亜鉛の単結晶を電極とし、色素溶液に入れて電気化学的回路を組立て、光励起色素からのキャリアーの受容体として酸化亜鉛が働き注入された電子電流として増感現象を観測するものである。

図1は分光増感の機構をモデル的に示す。

n型半導体を正分極すると空間電荷層が空乏層となり、多数キャリアーである電子は電極表面に存在せず、また正孔も少数キャリアーであるため表面にわずかしか存在しない、したがって暗所では酸化電流はほとんど流れない。色素が光照射によって励起状態となり、しかもその励起電子のレベルが、半導体の表面の伝導帯の底よりも上にあれば、伝導帯中に励起電子が注入されて、その結果酸化電流が観測される。このことはまたベックレル効果にもとづいて、光起電力の変化からも、考察することが可能である。還元剤が共存しておれば、励起状態となったため空いている色素の最高被占準位に還元剤から電子が移行して、そのため励起電子の失活が防害されるため、励起電子の半導体への注入の確率は増大するものと考えられる。

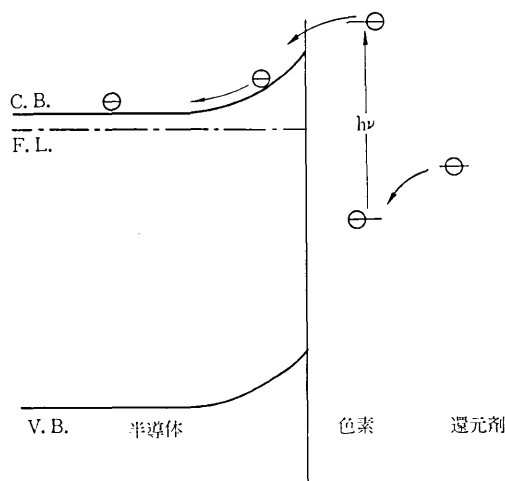


図1 分光増感のモデル図

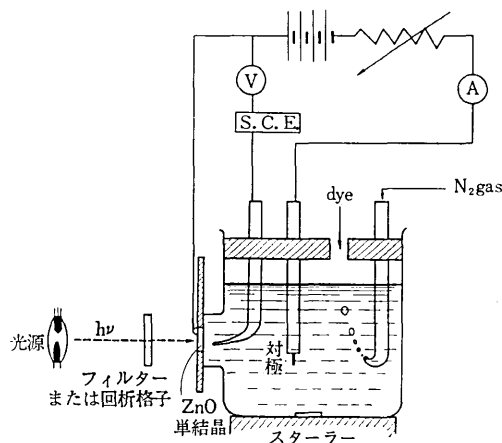


図2 測定装置の概略図

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報

表 1 使用した色素

Basic dyes	Xanthene dyes	Triphenyl methane dyes
X → -NH <sub>2</sub> Y → -NC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> = Z → -NH <sub>2</sub> phenosafranjin X → -N = Y → -O = Z → -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> capri blue X → -N = Y → -S = Z → -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> methylene blue X → -N = Y → -S = Z → -NH <sub>2</sub> thionine	X → -I Y → -Cl Z → -O Rose bengale X → -I Y → -H Z → -O erythrosin X → -Br Y → -H Z → -O eosin X → -H Y → -H Z → -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> rhodamine B	X → -H malachite green X → -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> crystal violet

2. 実験

測定装置の概略図を図 2 に示す。ZnO 単結晶(スリーエム社製)の厚さ約 1 mm のウエイハーを No. 1500 研磨紙およびアルミナパウダーで研磨し、濃塩酸、濃リン酸で化学エッチングして (000 $\bar{1}$ ) または (0001) を面出し、この ZnO 単結晶の一部にインジウムを蒸着し、さらに銀ペーストでリード線と接合させて電極とした。図 2 に示すような方法によって光照射すると、光によって励起された色素分子中の電子が伝導帯に注入されると酸化電流が流れるように ZnO 電極を飽和カロメル電極に対して正分極させておき、電流は HR-101 型ガルバノグラフ(三栄製)で測定した。対極として白金電極を使用した。測定中は室内の光が影響を及ぼすので暗室とした。溶液は常に磁気攪拌を用い、測定前および測定中は精製窒素ガスを通じて、溶液中の除酸素を行なった。色素は表 1 に示すようにキサンテン系色素などの特級品 10 種類を用い、これらの吸収スペクトルおよび ZnO 粉末

に対する吸着は予め測定しておいた。水は一回蒸留水を用い、液温はほぼ 22°C であった。試薬は全て特級を用いた。電解液は 0.5 mol/l KCl とした、還元剤を用いるときはハイドロキノンの一定量 (5 × 10<sup>-3</sup> mol/l) を使用した。光源は 500 W キセノン灯(ウシオ製)を用い回折格子(島津製)または色ガラスフィルター(東芝)で波長選択した。色素添加により生ずる光起電力の測定も行なった。なお、ZnO 単結晶の飽和カロメル電極に対する光起電力

は 610 B-Keithley 真空管電圧計で測定した。

3. 結果と考察

ZnO は 3.2 eV (385 m $\mu$ ) のバンド幅を有し、紫外光照射によって価電子帯電子の励起がおり、アノード分極下では表面に正孔が生じて、酸化反応をおこす。図 2

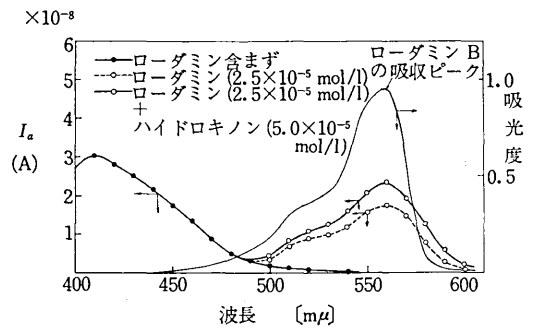


図 3 ローダミン B を含む電解液中の照射光波長と電流の関係 ZnO (2.0 V)

表 2 色素添加による電流の増加

		$\lambda_{max}$	Dye	$H_2Q$ (色素を添加した溶液中に更に添加)			
				$1.25 \times 10^{-5}$	$2.50 \times 10^{-5}$	$6.25 \times 10^{-5}$	$12.50 \times 10^{-5}$
Xanthene dye	エオシン	530 m $\mu$	25	90	250	250	250
	エリスロシン	530	190	250	975	975	975
	ローズベンガル	555	230	250	1050	1275	1275
	ローダミン B	560	330	450	750	830	830
Basic dye	フェノサフラニン	520	20	35	155	175	175
	カプリブルー	660	5	0	145	175	175
	チオニン	610	0	0	100	100	100
	メチレンブルー	670	20	30	210	265	265
Triphenyl methane dye	クリスタルバイオレット	590	175	400	785	905	905
	マラカイトグリーン	620	140	250	325	375	375
ハイドロキノン		—	—	—	30	60	60

VY 50 フィルターを使用, ZnO 2.0 V に設定, ZnO 面積 11.75 mm<sup>2</sup> (電流の単位: 10<sup>-8</sup>A)

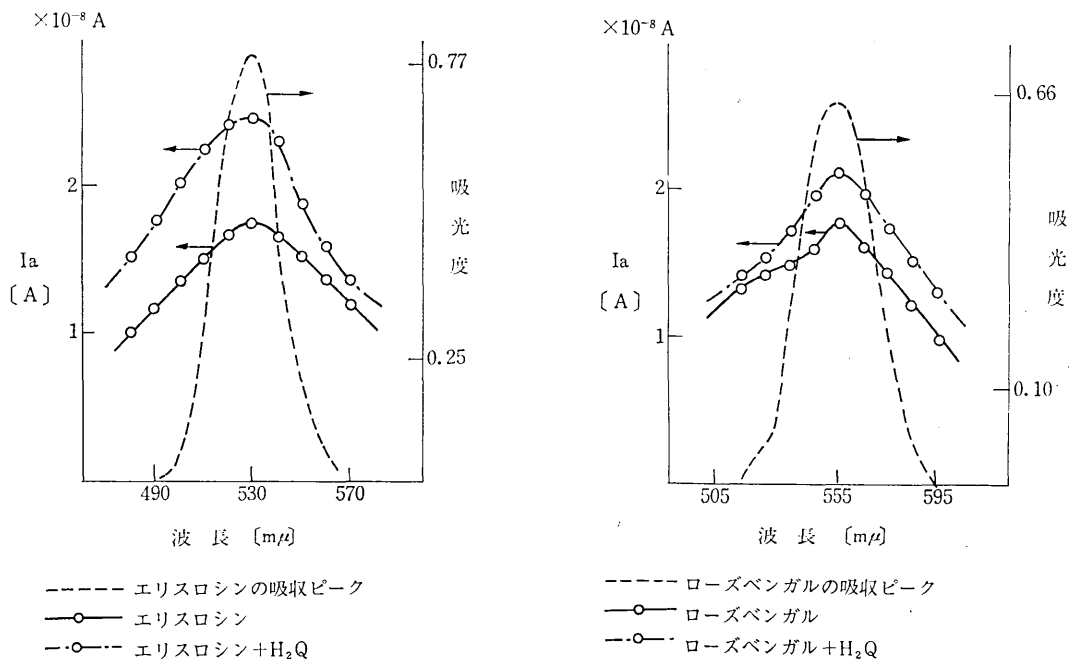


図 4 エリスロシンおよびローズベンガル添加による電流の増加の波長依存性

に示すような、ZnO を通じて ZnO-電解液界面が照射される際には、バンド間励起によって生ずる正孔の関与した酸化電流 ( $I_a$ ) の極大は長波長側 (385  $m\mu$  から 415  $m\mu$  へ) にシフトする (図 3 参照)。しかし 500  $m\mu$  以上の光では酸化電流はほとんど流れない。

電解液中に色素を添加すると、500  $m\mu$  以上の光を照射しても、酸化電流の増加が観測されるようになる。表 2 には東芝色ガラスフィルター VY-50 を用いて、500  $m\mu$  以上の光を照射したときの、色素添加によって増加した酸化電流を示す。色素の水溶液中における吸収極大波長も図中に示してあるが、すべての色素でそれらは 500  $m\mu$  以上である。キサンテン系色素およびトリフェニルメタン系色素はいずれも酸化電流が増加し、色素濃度を増せばさらに増加した。一方塩基性色素はほとんど電流の増加は観測できなかった。還元剤であるヒドロキノン添加すると、すべての色素で電流の増加がみられた。ヒドロキノンのみを添加したときにも酸化電流の増加が観測されるが、色素と共存すると、キサンテン系色素などでは非常に大きな増加となる。

酸化電流の照射光の波長依存性をローダミン B について調べたのが図 3 である。ローダミン B の吸収曲線とはほぼ類似して、酸化電流の増加がおこっているのが明瞭である。ヒドロキノンが存在すれば、色素による酸化電流を増加させる。同様の挙動はキサンテン系色素全てで観測された。ローズベンガルとエリスロシンの場合には図 4 に示す。色素が励起されて、最低空単位に上

げられた電子が、ZnO の伝導帯に注入されたことを示している。ヒドロキノンには図 1 で示したような作用をしているものと考えられる。

塩基性色素についても同様の波長依存性について測定したが、観測できうるような酸化電流の増加は、チオオンが 610  $m\mu$  でわずかに増加した場合を除き色素の吸収極大波長でもほとんど認められなかった。色素自身は励起されていても、ZnO 中へは電子を注入できないことを示している。

トリフェニルメタン系色素では、図 5 に示すように、色素の吸収極大波長では何ら変化を示さないが、415  $m\mu$  に極大を持つ、ZnO 電極本来の酸化電流を大きく増加させる。色素濃度とともに、この 415  $m\mu$  の電流は増加してゆく。この理由として、クリスタルバイオレットな

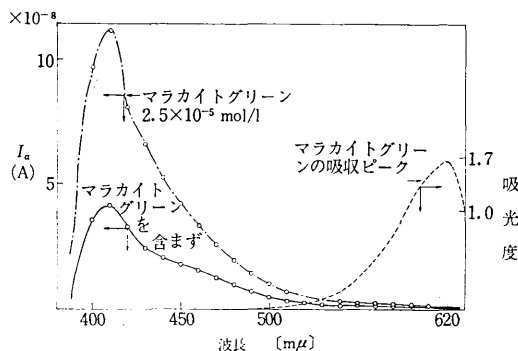


図 5 マラカイト・グリーン添加による電流の増加の波長依存性

研 究 速 報

表 3 色素による光起電力の変化 (500 mμ 以上の光照射)

	色 素 ( $2.50 \times 10^{-4}$ mol/l)	光起電力の増加量 (mV)
Xanthene dye	エ オ シ ン	0.0
	エ リ ス ロ シ ン	23.0
	ロ ー ズ ベ ン ガ ル	111.0
	ロ ー ダ ミ ン B	147.0
Basic dye	フ エ ノ サ フ ラ ニ ン	22.0
	カ プ リ プ ル ー	-13.0
	チ オ ニ ン	-6.0
	メ チ レ ン プ ル ー	-39.0
Triphenyl methane dye	ク リ ス タ ル バ イ オ レ ッ ト	190.0
	マ ラ カ イ ト グ リ ー ン	± 1.0

どが ZnO 表面に吸着されると、光励起によって ZnO の価電子帯に生じた正孔の、伝導帯電子との再結合過程の確率が減少し、そのため正孔の関与する酸化反応（たとえば溶解反応）が増大するものと考えられる。すなわち色素の励起状態からの電子の注入によるための電流増加ではないであろう。

半導体表面に光照射すると電位変化がおこることを、ベックレル効果というが、この光起電力の値からも色素からの電子注入量を知ることができる。表3に示す光起電力の増加量は、表2における実験と同様に、500 mμ 以上の光を照射したときの、色素が添加されたために増加した電圧を示す。ほぼ表2での結果と同様である。

図6に、谷ら<sup>10)</sup>によって計算された酸化亜鉛に吸着した色素の最高被占準位ならびに最低空準位の値を示す。トリフェニルメタン系色素については残念ながら計算されていないが、キサントン系色素、塩基性色素の最低空準位は ZnO の伝導帯の底よりも上にある。もし色素と ZnO 間に障壁層がなければ、すべての色素の励起状態から電子の ZnO 中への注入がおこるのであろうが、事実は上述したように、キサントン系色素ではおこるが、塩基性色素では認めがたかった。このことは界面に約 0.5 eV に相当するような障壁があると仮定すれば、一応実験結果を説明することができよう。

トリフェニルメタン系色素の示す挙動はさらに検討を要する。なお ZnO の代りに同じく n 型半導体である

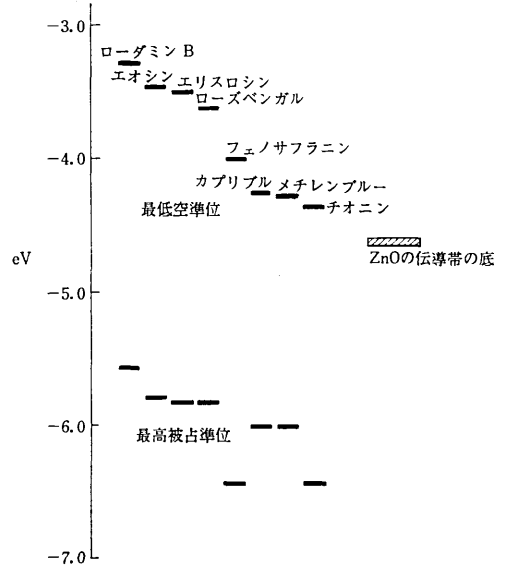


図 6 ZnO に吸着した色素の最高被占準位と最低空準位

TiO<sub>2</sub> を用いた同様の研究は続報で報告する。

(本研究の一部は日本化学会および化学関係学協会連合秋季大会, 1970.8.29 (札幌) で講演)

(1970年10月31日受理)

文 献

- 1) 本多, 工化, **72**, 63 (1969).
- 2) 徳田, 池上, 本多, 菊池, 工化, **72**, 105 (1969).
- 3) 藤嶋, 本多, 菊池, 工化, **72**, 108 (1969).
- 4) H. Gerischer, H. Tributsch, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **72**, 437 (1968)., H. Tributsch, H. Gerischer, *ibid.*, **73**, 251 (1969).
- 5) K. Hauffe, H. Pusch, J. Range, *Z. Phys. Chem. N.F.*, **64**, 122 (1969).
- 6) たとえば, H. Meier, "Spectral Sensitization", The Focal Press, (London, New York) (1967).
- 7) G. R. Bard, K. S. Norland, A. E. Rosenoff, H. B. Michaud, *Phot. Sci. Eng.* **12**, 196 (1968).
- 8) M. M. Zwick, H. Kuhn, *Z. Naturforsch.*, **129**, 411 (1961).
- 9) T. Tani, S. Kikuchi, K. Honda, *Phot. Sci. Eng.* **12**, 80 (1968).
- 10) T. Tani, S. Kikuchi, *Report of the Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*, **18** (2), 120 (1968).