

Photoeffects on Semiconductor Electrodes and Catalysts

(半導体電極および半導体触媒の光特性)

学位論文内容の要旨

半導体/溶液界面の構造は金属/溶液界面のそれとは様々な面で異なっており、その理解はそれ自身非常に興味深いものである。また半導体電極上での光電気化学反応や半導体微粒子上での光触媒反応の機構を理解する上で半導体/溶液界面の電位や電荷の分布さらには表面再結合速度などの情報が不可欠である。これらの情報を得る手段は数多く存在するが、中でも半導体/溶液界面のルミネッセンス特性は比較的簡単な装置で、実際に反応が起こっているその場 (in situ) で非常に有用な情報が得られるという特徴がある。また半導体電極および半導体光触媒における光誘起キャリアのダイナミクスを検討する上では、光照射によって生じた電子-正孔対の寿命ならびに半導体/溶液界面での電子移動速度に関する情報は不可欠であると言える。近年、急速に発展した超高速分光技術はこのような光誘起キャリアをin situで追跡する手段として極めて有効であると考えられる。本研究では、近年、新規可視光発光材料として注目を集めている多孔質性シリコン(ポーラスシリコン:PSi)を電極として用い、電解質溶液中でのルミネッセンス測定および光電気化学測定を通して、PSiの半導体電極としての特性評価を行った。また、光励起状態下での半導体電極および半導体光触媒の光誘起超高速キャリアダイナミクスについてサブピコ秒オーダーの時間分解を有する超高速分光法を用い追跡・検討した。

本論文は五章から構成されている。

第1章では、半導体光電気化学のこれまで研究の概略、半導体光電気化学の基本的事項を示した後、本研究で用いた測定法(ルミネッセンス測定および超高速時間分解吸収分光法)によってこれまでに報告されている研究例を紹介し、PSiの構造、物性についての概略を示した。最後に本研究の目的を記した。

第2章では、n型およびp型PSi/電解質溶液界面からの可視光発光特性・機構をエレクトロルミネッセンス(EL)、フォトルミネッセンス(PL)および光電気化学測定により検討した。p型PSiを Na_2SO_4 電解質溶液中で定電流アノード分極することによりELが観測された。EL、FT-IR同時測定によりEL強度とFT-IR測定によって得られた表面Si-H種の量との相関を定量的に調べ、ELの発生には表面Si-H種の酸化に伴うPSiへの電子注入が関与していることを明らかにした。n型PSiでは正孔注入種である $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ を含む電解質溶液中でカソード分極するとELが観測された。ELの発光機構を溶液中の正孔注入種の濃度、電極電位依存性から検討した。また、ELスペクトル測定の結果、電極電位だけでなく一定電位下でも時間とともにスペクトルがブルーシフトすることを初めて観測した。p型

PSi/電解質溶液界面での光電気化学およびPL測定から、PL強度が電極電位が負になるにつれ減少することを見出した。PLスペクトル測定の結果、この電極電位の変化に伴うPL強度の減少は低エネルギー側の発光強度の減少に由来するものであることを明らかにした。励起波長を変化させて測定した結果等も考慮して実験結果についての考察を行った。

第3章では、半導体光触媒として広く用いられている酸化チタン微粒子の光励起電子-正孔再結合初期過程をフェムト秒紫外光ポンプ-可視光プローブ拡散反射吸収分光法を用い検討した。波長310 nmのパルス光照射によって、酸化チタン微粒子内にトラップされた励起電子に由来するものと考えられる極めて速い (<約1 ps) 吸収 (620 nm) の立ち上がりが観測された。この吸収の減衰は、比較的短い寿命 (1 - 10 ps) と長い寿命 (100 ps - ns) の二成分の和と見ることが出来、前者の速い減衰成分について二次反応を仮定することにより再現することが出来た。種々の酸化チタン微粒子の物理的物性と電子-正孔再結合過程の相関について検討した結果、酸化チタン微粒子の表面積が大きいものほど、再結合速度が速くなることが示唆された。また再結合ダイナミクスに与える励起光波長の影響についてルチル型およびアナタース型酸化チタンについて検討し、励起波長が電子-正孔の再結合過程に強く影響を与えることを初めて見出した。また、酸化チタンの吸収端近傍のエネルギーを持つ光で励起した場合には再結合初期に極めて速い吸収の減衰 (<約1 ps) が存在することを今回の測定で初めて明らかにした。この減衰成分を与える起源についていくつか考えられる可能性を示した。

第4章では、フェムト秒可視光ポンプ-赤外光プローブ吸収分光法を初めて電気化学系へ適用し、半導体/溶液界面における光誘起電子移動ダイナミクスの追跡・検討を、従来の電気化学測定法と併せてp型Si/電解質溶液界面について行った。赤外光をプローブとして用いることにより、可視パルス光照射によってSiの伝導帯内に生成した励起電子に関する情報が直接得られる。電極に一定の負バイアスを印加した状態でポンプ-プローブ測定を行った結果、波長620 nmのパルス光照射によって生成した励起電子に由来するものと考えられる極めて速い (<約1 ps) 赤外吸収 (4 μm) の立ち上がりとその減衰が観測された。一方、電解質溶液が存在しない場合についても同様な測定を行い、赤外吸収の立ち上がりは観測されたものの測定範囲内において吸収の減衰は見られなかった。また、フェムト秒パルス光照射によって生じた励起電子のSi内部での電場および拡散による電子濃度のピコ秒オーダーでの時間変化を解析した結果、測定範囲内において電子濃度の変化は認められなかった。このことから、吸収の減衰は光生成した電子-正孔の再結合に起因するものではなく、溶液中の酸化還元種との反応、すなわち界面電子移動反応によって伝導帯電子が消費されることによってもたらされているものと結論した。よって本手法を用いることにより直接的に半導体/溶液界面での電子移動反応に関する知見が得られることが初めて示された。

第5章では、以上の結果をまとめた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 魚 崎 浩 平
副 査 教 授 市 川 勝
副 査 教 授 喜 多 村 昇
副 査 教 授 大 谷 文 章 (地球環境科学研究科)

学 位 論 文 題 名

Photoeffects on Semiconductor Electrodes and Catalysts

(半導体電極および半導体触媒の光特性)

光エネルギーを利用して電気エネルギーや化学エネルギーを得たり、通常の熱化学反応では進行しないような化学反応を起こさせたりする、いわゆる光電気化学反応は1970年代から1980年代の始めにエネルギー変換の一手法として活発に研究が行われてきたが、変換効率、電極の安定性といった面で現在でも多くの問題を抱えている。従って、今後より安定で高変換効率を実現させていくためには新規半導体電極材料の開発・模索が必要とされる。また、半導体/溶液界面での反応機構を速度論的に解明し、電極表面反応を制御する手段を確立することは、新規機能性材料を作製する上でも重要となる。申請者は、近年、新規可視光発光材料として注目を集めている多孔質性シリコン（ポーラスシリコン：PSi）を半導体電極として用い、電解質溶液中でのルミネッセンス測定および光電気化学測定を通して、PSiの半導体電極としての特性評価を行っている。また、光励起状態下での半導体光触媒反応および半導体電極反応といった不均一系に特徴的な超高速反応についてピコ～サブピコ秒オーダーの高い時間分解を有する超高速分光法を用い、反応が進行している「その場」で追跡するという試みを行っている。

具体的には、まず、n型およびp型PSi/電解質溶液界面からの可視光発光特性・機構をエレクトロルミネッセンス（EL）、フォトルミネッセンス（PL）および光電気化学測定により検討を行った。p型PSiでは、EL、FT-IR同時測定によりEL強度とFT-IR測定によって得られた表面Si-H種の量との相関を定量的に調べ、ELの発生には表面Si-H種の酸化に伴うPSiへの電子注入が関与していることを明らかにした。n型PSiでは正孔注入種である $S_2O_8^{2-}$ を含む電解質溶液中でカソード分極するとELが観測され、ELの発光機構を溶液中の正孔注入種の濃度、電極電位依存性から検討を行った。p型PSi/電解質溶液界面での光電気化学およびPL測定から、電極電位が負になるにつれ低エネルギー側の発光強度が減少することを明らかにした。以上の結果から、PSiが種々のエネルギーギャップを持った半導体電極の集合体であることを明らかにした。

次に、ピコからサブピコオーダーの時間分解能を有する超高速分光システムを構築し、光励起状態下での半導体光触媒および半導体電極の光誘起超高速キャリアダイナミクスの追跡を行っている。具体的にはまず、フェムト秒紫外光ポンプ-可視光プローブ拡

散反射吸収分光法を用い種々の酸化チタン微粒子の物理的物性と電子-正孔再結合過程の相関について調べ、半導体微粒子の表面積の効果が、光励起電子-正孔の再結合速度に影響を与えることを明らかにした。また再結合初期過程に与える励起光波長の影響についての検討も行い、励起波長が電子-正孔の再結合過程に強く影響を与えることを初めて見出している。更に、フェムト秒可視光ポンプ-赤外光プローブ吸収分光法を世界で初めて電気化学系へ適用し、半導体/溶液界面における光誘起電子移動反応を追跡するという試みも行っている。赤外光をプローブとすることで、直接的に半導体/溶液界面での電子移動反応に関する知見が得られることを実証した。

本研究は、PSi/電解質溶液界面でのルミネッセンス測定および光電気化学測定を通しPSiの新規半導体電極材料としての特性評価ならびに可視光発光機構の解明を行ったものである。また、超高速分光法により半導体光触媒の光励起-電子再結合初期過程の追跡、および半導体/溶液界面での電子移動反応を反応が進行しているその場でピコからサブピコ秒の時間分解能で追跡し従来の電気化学測定法では不可能であった多くの過渡現象を直接追跡可能な手法を確立した点においては大きな価値を有するものである。関連原著論文は5編あり、いずれも英文で国際誌に掲載または掲載予定である。

以上、審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと判定した。