

色素を蒸着添加した酸化亜鉛の諸特性

米 沢 義 道*

(昭和44年5月31日受理)

1 緒 言

酸化亜鉛の光導電性を色素増感する場合には、通常色素の溶液と酸化亜鉛の粉末の混合により色素を酸化亜鉛の表面に吸着させる方法がとられている。色素増感の機構を確かめるためには、色素と酸化亜鉛の接触の様子を知る必要があるが、このような色素増感方法では酸化亜鉛のみの試料にあとから色素を添加すると、どのように試料の特性が変化するかをつぶさに観察することは困難である。Terenin⁽¹⁾は酸化亜鉛のみの試料を色素溶液中に浸して色素を吸着させる実験を行なっているが、この場合には同時に溶媒の効果が入ることになる。

そこで本研究では酸化亜鉛粉末層に色素を蒸着により添加する方法で酸化亜鉛と色素の接触に関する知見を得ようと試みた。この方法によれば酸化亜鉛と色素の他にこの組合わせに影響を与えるような物質が介入してこない。またこのような方法で増感が可能であれば、色素添加による諸特性の変化を連続的に観察することができる。

一方このような手法を使うと蒸着というプロセスが入るために扱える色素の種類にはおのずから制限があり、増感感度の大きなローズベンガルは昇華せず本実験では扱えなかった。しかし蒸着可能な数種の昇華可能な色素を酸化亜鉛に添加したところ増感効果が認められた。そしてこの場合の色素添加量と分光感度の関係からおおよその最適添加量は1～2分子層と推定された。さらに色素を添加したときの酸化亜鉛層の導電率の変化および表面電位の変化を観察し、色素と酸化亜鉛間に電荷の移動を伴う接触が行なわれていることを明らかにした。この接触はその極性から、色素から酸化亜鉛に電子が注入されて平衡に達しているものと考えられる。

2 色素を蒸着添加した酸化亜鉛の分光感度特性

2.1 序 論

蒸着可能な色素としてはアクリジンオレンジ、トリメチンインドシアニン、トリバフラビン、オーラミン、ローダミンB等がある。これらの色素を種々の濃度に酸化亜鉛表面に蒸着により添加し、増感感度のあることを見出し、分光増感感度を測定した。一方このような方法では色素の添加量を定量的におさえることが困難である。そこで添加量の目安として添加面の分光反射率を測定した。

* 通信工学科 助教授

この特性から色素の最適添加量を分子層の単位で求め、1~2分子層の色素添加量が最適であることを知った。

2.2 実験方法

基板となる酸化亜鉛粉末層は次のようにして作製した。まず酸化亜鉛粉末とエチルアルコールをボールミルにより混合しペースト状にして、ネサ膜電極（スリット5mm、長さ10mm）のあるスライドガラス上に塗布し乾燥した。基板の様子をFig.1に示す。

色素の昇華温度は150~200°Cなので蒸発源容器（るつぼ）はガラス製で十分である。長さ10~15mm、内径5mmの片封じのガラス管に色素を適量入れ、石英綿でふたをした。加熱は容器を囲むヒータで行なった。蒸着真空度は $(1\sim 2) \times 10^{-5}$ Torr.である。蒸発源から基板までの距離を変えて種々の添加量の試料を作った。

各種色素を蒸着した試料を測定容器にセットし、油回転ポンプで30分程度排気したのち乾燥空気を導入し、暗所に一昼夜放置後測定にとりかかった。分光感度測定のための光源としてはタングステンランプを光源とするスペクトロメータを用いた。電流測定はFig.2に示すように直流法により超微量電流計（振動容量型）を用いて行なった。

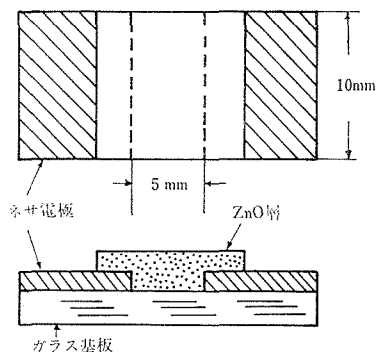


Fig. 1 測定用試料

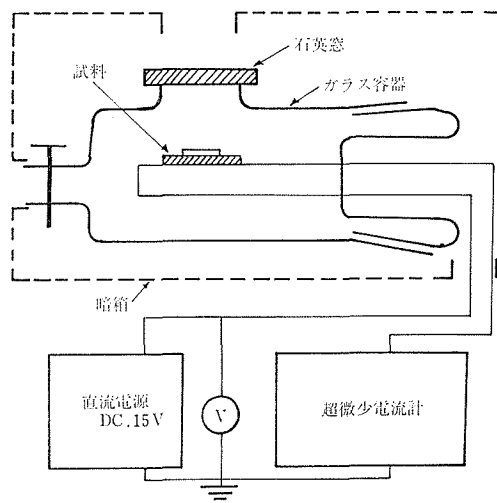


Fig. 2 測定回路

2.3 実験結果

Fig.3にトリメチンインドシアニンを蒸着添加した酸化亜鉛粉末層の分光光電流感度を示す。酸化亜鉛層の厚さは 10μ である。試料番号順に色素の添加量が多くなっている。

Fig.4に同一の試料群についての分光反射特性を示す。試料番号は、Fig.3と同じである。反射率は色素を添加してない酸化亜鉛を標準（100%）としているので、反射率が色素の添加量の増加によって減少するのは色素の光吸収による反射損失と考えられる。Fig.3より光電流はある添加量で最大値を持つことがわかる。この試料群ではNo.3がこれに相

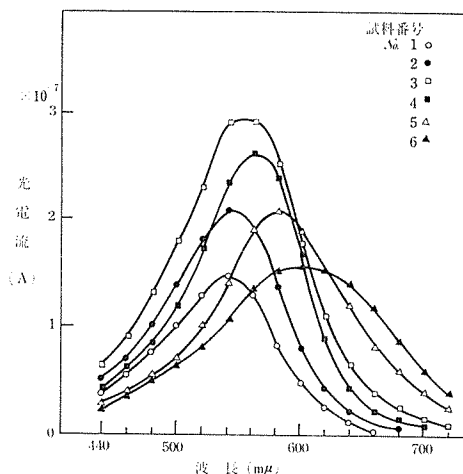


Fig. 3 トリメチンインドシアニンを添加した ZnO の分光特性

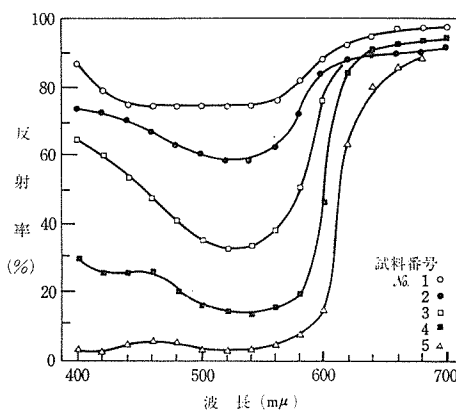


Fig. 4 トリメチンインドシアニンを添加した ZnO の反射特性

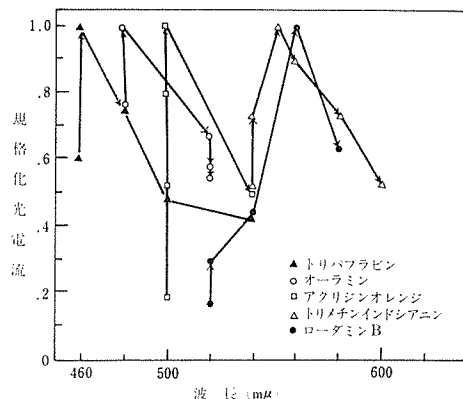


Fig. 5 ピーク電流と波長の関係

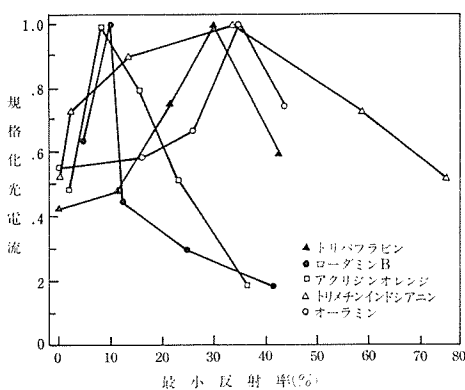


Fig. 6 ピーク電流と最小反射率の関係

当する。また分光光電流のピークの波長は添加量の増加とともに長波長側にずれていくことがわかる。同様の実験をトリパフラビン、ローダミンB、オーラミン、アクリジンオレンジについて行なった。

Fig. 5 には分光光電流を規格化してそのピーク値と波長の関係を示した。図中の矢印は色素の添加量が増加していく方向を示している。トリパフラビン、オーラミン、アクリジンオレンジでは添加量の増加とともに光電流が増加していく範囲では、ピーク波長の長波長側へのずれは顕著でなく、添加量の増加により光電流が減少する範囲ではピーク波長の長波長側へのずれが大きくなる。トリメチンインドシアニでもこの傾向が見られるが前述の三つの色素ほど顕著でない。

Fig. 6 には規格化ピーク光電流とその試料の分光反射特性における最小反射率の関係を示した。この図から、ある反射率を示す添加量において光電流が最大値をとることがよくわかる。このときの各色素添加酸化亜鉛の最小反射率は10~40%の間にある。

2.4 考 察

色素層が酸化亜鉛表面に形成されたとき増感機構がいかなるものであっても次のようなことが考えられる。すなわち、色素増感の起る波長の光は入射方向の色素層面から入り色素層中で吸収されキャリアあるいは色素の励起状態を形成し、これが酸化亜鉛の表面に伝達される。よって色素層は入射光のエネルギーを十分吸収するだけの厚さがある、かつ酸化亜鉛にエネルギーを効率よく伝達するためある程度薄くなければならない。よって色素層の厚さには最大の増感感度を得るために適当な厚さのあることが考えられる。また色素層の光吸収は Fig. 4 からもわかるように吸収端より長波長では次第に減少するから、入射光は長波長側の光の方が色素層のより深部まで侵入して吸収される可能性が大きい。色素層の深部はより酸化亜鉛表面に近いのであるから、色素層の厚さと吸収係数の兼ね合いで長波長側の光の方がより大きな増感感度を見掛け上表わすことも予想されうることである。

Fig. 5 の各色素添加酸化亜鉛の分光感度のピークの波長は、ある添加量以上になると長波長側にずれていく様子を示している。このことは上記の予想を裏付けているが、ある添加量までは波長のずれが起こっていない。これは色素層が酸化亜鉛表面で単分子層を形成しつつある範囲であると考えられる。すなわち、単分子層を形成し終るまでは色素層の厚さは変わらないからである。たとえば Fig. 5 においてトリパフラベンを添加した場合には光電流が最大値を示すピークの波長は 460 m μ であるが、この試料よりも添加量の少ない場合も同じ波長にピークを持っている。よってこの範囲は単分子層を形成しつつある状態と考えられる。これよりさらに色素が添加されると、そのピークは長波長側にずれはじめ、同時にピークの光電流の値も小さくなる。このような考察からトリパフラベンについては色素添加量が酸化亜鉛表面で単分子層を形成する程度が最適添加量と考えられる。他の色素についても同様の考察を行なってみると、オーラミン、アクリジンオレンジも単分子層程度が最適添加量と考えられる。トリメチンインドシアニン、ローダミンBについては、光電流の最大値は、ピークの位置が色素添加量の増加に伴って長波長側に移動している傾向の途中にある。このことから最適添加量は色素層が単分子層以上の厚さになる場合と考えられる。

たとえばローダミンBでは Fig. 5 より単分子層が酸化亜鉛表面を完全に覆ったと考えられるのは No. 2 の試料であり、その反射率の最小値は Fig. 6 より25%である。また最大電流感度の得られる場合は No. 4 の試料であり、このときの最小反射率は約10%である。よって最適添加量を求めるには、単分子層の色素が覆っている酸化亜鉛の反射率を25%として、10%の反射率を示す色素層の厚さを求めればよいことになる。

ところで Fig. 6 の反射率は、色素層を透過した光が酸化亜鉛表面で反射して再び色素層を通過してきたものと考えることができる。これより酸化亜鉛のみの反射率を標準(100%)とした場合の反射率は次のように表わせる。

$$R = 100\exp(-2D_a mn)\% \tag{1}$$

ここで D_a : 色素層の吸収係数 (cm^{-1})

m : 単分子層の厚さ (cm)

n : 単分子層を単位として表わした色素層の厚さ

である。実験値より単分子層 ($n = 1$) のとき、 $R = 25\%$ であるから、 $R = 10\%$ のときは簡単な計算から $n = 1.8$ となる。分光光電流が最大となる最適添加量においては色素層の厚さは約 1.8 分子層と求まる。同様の計算をトリメチンインドシアニンについて行なえば、最適な色素層の厚さは約 2 分子層と求まる。

以上の考察から実験に用いた色素に関しては最適添加量は 1 ~ 2 分子層を形成する程度という結果が得られる。これは Terenin 等の推測値である単分子層の数 10% より数倍大きな値であるが、本実験が蒸着による色素添加であり、溶液から添加する場合といろいろな面で条件が異なるためとも考えられる。

3 色素の蒸着添加による導電率変化

3.1 序 論

前章の実験結果から酸化亜鉛粉末層を色素増感する場合に色素を蒸着により添加しても十分その効果の得られることがわかった。

本章では増感に関する一知見を得る目的から色素が蒸着されたとき酸化亜鉛の電気的特性がどのように変化するかをしらべるために、酸化亜鉛粉末層の導電率を測定しながら色素を蒸着してみた。この実験により、色素の添加によって暗導電率および増感感度の波長の光を照射している場合の光導電率はいずれも増加することがわかった。

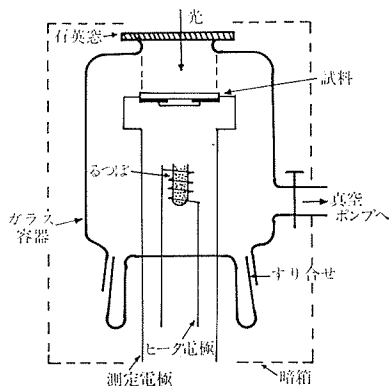


Fig. 7 測定装置

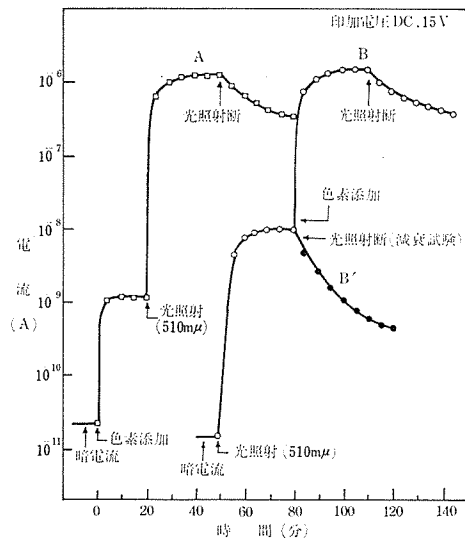


Fig. 8 色素添加による電流変化

3.2 実験方法

色素の蒸着方法は2章の実験と同様である。ただしこの場合、基板となる酸化亜鉛層の導電率が測定できるように Fig. 7 に示すような装置を用いた。暗導電率および光照射中の導電率を測定するために装置は暗箱で覆い装置の上方から光照射ができるようにした。導電率の測定は2章と同じようにして行なう。実験に用いた色素は主にトリメチンインドシアニンである。

3.3 実験結果

暗電流および光電流の色素添加による変化を Fig. 8 に示す。この場合の試料は、基板に酸化亜鉛層を 20μ の厚さにつけ、 3.5mg のトリメチンインドシアニンを 5cm の距離から蒸着したものである。まず図中特性 A は容器を暗中で排気し排気による電流変化が安定したところで色素を蒸着した。つぎに色素添加による電流変化が落ちついたところでこの色素の増感感度のピークの波長付近の光 (増感光: $510\text{m}\mu$) を照射した場合の電流変化である。印加電圧は直流 15V である。

特性 B は色素添加と増感光照射の順序を逆にした場合である。すなわち排気による電流変化が安定したところで増感光を照射し、電流増加が飽和したのち照射光を一旦切り光電流の減衰を観察 (特性 B') したのち再び光照射して元の飽和値になるのを待って、光照射を続けながら色素添加を行なった場合である。色素添加の時間はいずれも約 1 分である。

A, B 2 つの特性から酸化亜鉛の暗導電率および光電流は色素添加により増加することが明らかとなった。特に B の光電流の増加は蒸着された色素が酸化亜鉛に付着後ただちに増感能力を持つことを示している。

なお、酸化亜鉛層を取り除いたスリット電極のみを有するガラス基板上に色素を蒸着しただけではこのような高導電率のものは得られず、同じ条件のもとで $10^{-12} \sim 10^{-13}\text{A}$ の電流しか流れない。

Fig. 9 は同様に色素を蒸着した場合の増感光による定常状態光電流 ($t = 0$) および光を断った後の減衰の雰囲気依存性を示したものである。特性 1 は色素添加前の真空中 ($1 \times 10^{-5}\text{Torr.}$), 特性 2 は同じく真空中における色素添加後, 特性 3 は 1 気圧の酸素導入直後, および特性 4 はそれから 10 時間同一の雰囲気中に放置したのちのものである。蒸着により増感された光電流は真空中より酸素中で減少するが、減衰速度は速くなることわかる。

3.4 考 察

実験結果より、色素が光によって励起されていない場合も酸化亜鉛の導電率を大きくする効果のあることがわ

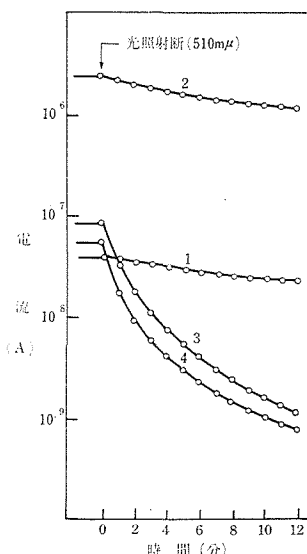


Fig. 9 光電流の減衰

かった。また色素層のみの導電率は非常に小さいことから、この効果は色素層のみを流れる電流によるものではないことがわかった。これらのことから色素と酸化亜鉛の間に電荷

の移動を伴う接合が生じ、色素が酸化亜鉛の粒界の障壁を下げるか、色素から酸化亜鉛に電子を注入するかのいずれかの効果の起こっていることがわかる。

Fig. 9 からわかるように増感光電流は酸素雰囲気中において減少し、また減衰速度も大きくなる。このことは増感効果においても吸着酸素が重要な役割を果たしていることを示しており、キャリアの再結合中心として働くものと考えられる。

Fig. 8 の特性 B の実験においては色素添加前と添加後について光遮断による減衰の様子を測定した。この結果から色素添加による量子効率の増加について簡単な計算を試みる。

まずこの光導電プロセスを一分子反応に近似してみると平衡式は次のように表わせる。

$$dn/dt = f - nN_r\eta \quad (2)$$

ここで N_r : 再結合中心密度

n : キャリア密度

η : キャリアと再結合中心の再結合確率

f : 単位時間当りの励起数

である。光照射中のキャリア密度 (n_0) は次のように表わせる。

$$n_0 = f/\eta N_r \quad (3)$$

また減衰の様子は次のようになる。

$$n = n_0 \exp(-N_r\eta t) \quad (4)$$

ここで $1/N_r\eta = \tau$ は減衰の時定数となる。色素の添加前、添加後の状態を各々脚字 a , b で表示し、電流はキャリア密度に比例するものと仮定すれば特性 B および特性 B' より

$$n_b : n_a = 100 : 1 \quad \tau_b : \tau_a = 5 : 2 \quad (5)$$

となるから (3) 式にこれらの関係を入れると

$$f_b/f_a = n_b/n_a \cdot \tau_a/\tau_b = 100/1 \cdot 2/5 = 40 \quad (6)$$

すなわち、単位時間当りの増感光による光励起数は色素添加により約40倍に増加したことになる。

4 色素の蒸着添加による表面電位の変化

4.1 序 論

前章の色素添加による導電率変化に引きつづいて色素添加によって酸化亜鉛の表面の電位がどのように変化するかしらべた。その結果、各種色素の添加により表面電位はいずれも正の方向に増加し、飽和することがわかった。このことから色素が酸化亜鉛表面との間に電子的なやりとりを伴った結合をしていることが明らかとなった。

4.2 実験方法

測定は表面電位計の測定ヘッドをベルジャーの上蓋に組み込んだ装置を用いて行なった。Fig. 10 にその装置の概観を示す。本装置では試料蒸着部と表面電位測定部がわかれてお

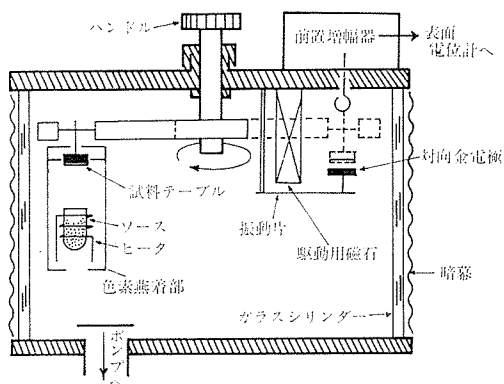


Fig. 10 表面電位測定装置

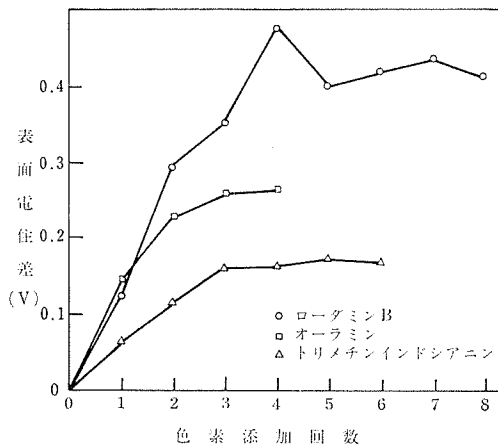


Fig. 11 色素添加による金表面電位変化

り、この間を試料を移動させることができる。測定用の試料テーブルは直径9mmで真鍮の上に金メッキがされている。色素蒸着方法は前章までのものと同様である。予備実験として金テーブル上への色素層蒸着による金の表面電位変化を測定し、つづいて金テーブル上に形成された酸化亜鉛粉末層上への色素蒸着を行ない表面電位変化を観察した。酸化亜鉛粉末層の作製方法は前節までの方法に準じた。

4.3 実験結果

ローダミンB、オーラミン、トリメチンインドシアニンの3種類の色素について金テーブル上に蒸着した場合の表面電位の変化を Fig. 11 に示す。数 mg の色素を数回にわけて蒸着し、表面電位の変化を測定しながら蒸着量を増していった。表面電位差零は色素を添加する前の金テーブルの表面電位を示す。横軸は添加回数を示すが必ずしも各回の蒸着により等量の色素が蒸着されているとは限らない。図からわかるように各種色素の蒸着により表面電位は正の方向に増加することがわかった。そして色素がある量蒸着されるとその変化は飽和して行くこともわかる。

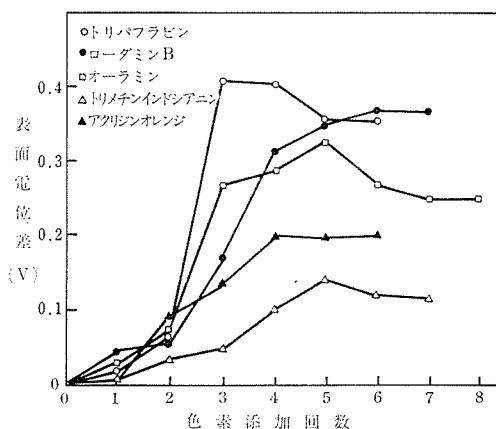


Fig. 12 色素添加による酸化亜鉛表面電位変化

金テーブル上に酸化亜鉛粉末層をつくり、その上に色素を蒸着した場合の表面電位変化を Fig. 12 に示す。酸化亜鉛層の厚さは50～70 μ

である。試料テーブル表面は酸化亜鉛層の形成により対向金電極に対して電位を持つが、雰囲気による変化を受けやすく酸化亜鉛層を塗布したために観測される電位は再現性がない。図に示した電位の零準位は測定系を暗幕で覆い、 1×10^{-5} Torr. 程度に排気して、表面電位が十分落ちついた色素添加前の値である。

各色素の添加によって表面電位はいずれも正の方向に増加し、添加量を増していくとその電位変化は飽和することがわかる。これは金表面に色素を蒸着した場合と同様の傾向である。また酸化亜鉛層の厚さとこの表面電位変化はあまり関係のないことが他の結果からわかっている。

4.4 考 察

Fig. 11 および Fig. 12 からわかるように、金および酸化亜鉛表面に色素を蒸着し、その量を増していくと、表面電位は正の方向に増加しやがて飽和する。この表面電位変化の極性から、蒸着された色素中の電子は金あるいは酸化亜鉛の方向に移動することがわかる。そしてその移動した状態については色素分子の接触状態からつぎのような2つのモデルが考えられる。

その1つは色素分子の集合した色素層と基板との接触であり、両者の仕事関数の差が外部電位として表われたものと考えられる。基板が金のような導体の場合は、表面電位の変化として表われる電位は色素層中に形成された拡散電位と考えられる。また飽和特まは色素層が厚くなって仕事関数の差に見合う電子の移動が完了したことを示すものと考えると、Fig. 11 の飽和電位より色素の仕事関数を推測できる。このために標準となる金の仕事関数が必要となるが、Morris が得た $\phi_{Au} = 4.82\text{eV}$ を用いて求めた色素の仕事関数を Table. 1 に示す。参考のために他の方法で求められた値も付記した。このように他の測定法による仕事関数として求められたものに近い値を得ることもできる。

Fig. 12 の酸化亜鉛上への色素蒸着に関しても同様の検討を加えると逆に測定状態における酸化亜鉛の仕事関数を Table. 1 を参照して求めることができる。

Table. 1 色素の仕事関数

色 素	接触電位差	仕事関数	*3)	**4)	***5)
ロ ー ダ ミ ン B	0.4 V	4.42 eV	4.7	4.5	4.2
オ ー ラ ミ ン	0.25	4.57	4.7		
トリメチンインドシアニン	0.15	4.67	4.6		

Table. 2 酸化亜鉛の仕事関数

色 素	接 触 電 位 差	ZnO の仕事関数
ロ ー ダ ミ ン B	0.35 V	
ト リ バ フ ラ ビ ン	0.35	4.77 eV
ア ク リ ジ ン オ レ ン ジ	0.20	4.82
オ ー ラ ミ ン	0.25	4.77
トリメチンインドシアニン	0.1	

しかしこれらの値は、金の仕事関数の値の選び方により変わるもので、絶対的なものではない。ここでは酸化亜鉛と色素各々の仕事関数の大小関係の目安を得る程度にとどめた。

もう1つのモデルは色素が酸化亜鉛表面でドナー性の気体と同様に単独分子の働きとして作用しているものと考えられるものであり、この場合には酸化亜鉛中の電子濃度も増加するが酸化亜鉛表面付近の障壁の低下も同時に起こるから、導電率にはキャリアの増加と移動度の増加の二重の効果が考えられる。この場合表面電位変化は障壁の低下による。また飽和特性は酸化亜鉛の表面積等により定る吸着色素分子密度の飽和によって表われるものと考えられる。

この2つのモデル的な考え方のいずれがより実際のものに近いかはさらに他の実験を重ね検討しなければならないが、2章で考察したように1~2分子層の色素に最適状態があるものとするれば、その中間的なモデルも考えられる。本実験結果では、その極性から色素から酸化亜鉛への電子の移動を伴う電子的な接触が暗中でも形成されていると推論するにとどめる。

5 結 言

酸化亜鉛粉末層に色素を蒸着により添加する方法を試み、このような方法でも色素増感が可能であることを明らかにした。また分光感度のピークの波長と添加量の関係からおおよその最適添加量を推定し、1~2分子層であることを示した。

酸化亜鉛と色素の接触に関する知見を得るため色素添加による酸化亜鉛層の導電率と表面電位の変化を観察した。色素添加により導電率は増加し、表面電位は正の方向に増加することがわかった。これらの結果より色素と酸化亜鉛の間に電子的な移動を伴う接触ができていたことが明らかとなったが、増感効果が酸化亜鉛中の自由電子濃度の増加によるものか、酸化亜鉛粒界の障壁の低下によるものか結論づけることはできなかった。

本研究で成功した蒸着による光導電体の色素増感法は、従来の増感法と異り局所的な増感が可能であり、微少部分に色素によって任意の感度スペクトルを持つ光導電体の作製を可能にした。これにより限られた分野にしか用いられていなかった光導電体の色素増感の新しい応用が種々考えられる。

本研究は筆者が東北大学に於いて行った研究の一部である。終始御鞭撻、御指導を賜った東北大学和田正信教授に厚く御礼申し上げる。

文 献

- (1) A. N. Terenin : J. Phys. Chem. 69 730 (1965)
- (2) L. M. Morris : Phys. Rev. 37 1263 (1931)
- (3) 谷 忠昭 : 電子写真学会予稿 1967秋および私信
- (4) A. N. Terenin, I. Akimov : Z. Phys. Chem 127 307 (1961)
- (5) F. I. Vilesov, A. N. Terenin : Doklady. Akad. Nauk 133 1060 (1960)

Summary

Photoelectric Properties of Zinc Oxide Sensitized by Dye-evaporation

Yoshimichi YONEZAWA

(Department of electrical Communication, Faculty of Engineering)

In order to investigate the mechanism of dye-sensitization, dye-sensitization of zinc oxide was tried by dye-evaporation and by this method sensitization effect was observed about some dyes. It was shown that one or two molecular layers of the dye on the of surface zinc oxide gave highest photoresponse.

The conductivity change occurred by dye-evaporation in the dark and under the illumination with wavelengths in dye-sensitized region was also observed. Conductivity of zinc oxide layer was always increased extremely by dye-evaporation.

The change of the surface potential difference of zinc oxide by dye-evaporation was also observed. The surface potential of zinc oxide positively increased and saturated with the increase of the mass of dye evaporated. These experimental results indicate that dye and zinc oxide make an electronic contact and it is thought that from polarity of the contact electrons in the dye are injected into zinc oxide layer, when dye is evaporated on zinc oxide.

These experimental results support the presence of electronic contact between the dye and zinc oxide, and suggest the "electron transfer mechanism" about dye-sensitization.