

# 新しいプラズモン誘起キャリア移動機構の発見

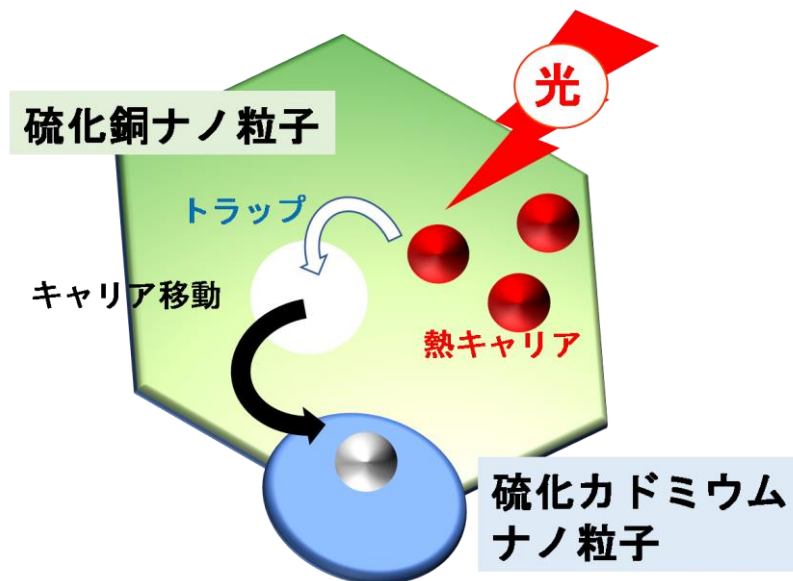
—赤外光エネルギーの利用に期待—

## 概要

局在表面プラズモン共鳴 (LSPR: Localized Surface Plasmon Resonance) を利用した光電変換は、太陽電池や光触媒、光学センサーなどの用途への応用が期待されています。LSPR 材料と半導体の接合した界面に光を照射した際に観測されるプラズモン誘起電荷移動という現象は、LSPR 材料を用いた光・エネルギー変換の実用化のカギを握る重要な機構として世界中で精力的に研究が行われています。

今回、京都大学化学研究所 坂本雅典 准教授、寺西利治 同教授らの研究グループでは、赤外域に LSPR を示す硫化銅ナノ粒子と硫化カドミウムナノ粒子を連結させたヘテロ構造ナノ粒子を合成し、そのプラズモン誘起電荷移動を過渡吸収測定法により観測することに成功しました。この結果、硫化銅/硫化カドミウムヘテロ構造ナノ粒子においては、キャリアのトラップ (注: エネルギーの高い準安定状態) を経由した段階的な電荷移動という新しい機構によりプラズモン誘起電荷移動が起こることを発見しました。従来のプラズモン誘起電荷分離は、電荷分離によって生じた正孔 (ホール) と電子の再結合による損失が大きな問題でしたが、新たに発見された機構は一般的なプラズモン誘起電荷分離よりもはるかに長い電荷分離寿命を示し、優れた光電変換材料であることが示されました。今回開発された技術は、赤外光に応答する光触媒など、革新的な光・エネルギー変換材料への応用が期待されます。

本研究は、2018年6月13日に英国の科学誌「Nature Communications」のオンライン版に掲載されました。



**高効率、長寿命電荷分離を実現する新機構**

## 1. 背景

太陽光のエネルギー変換は、人間社会の持続的な発展を支えるクリーンで持続可能なエネルギー源を開発する上で重要な課題です。局在表面プラズモン共鳴 (LSPR: Localized Surface Plasmon Resonance) は、紫外から赤外域まで幅広い波長で制御することが可能という特性を持つため、LSPR に基づく光誘起電荷分離は、高効率の太陽光 - エネルギー変換の実現のための鍵を握る現象として注目を集めています。LSPR 材料と半導体の界面で進行するプラズモン誘起電荷分離は、LSPR バンドの励起により LSPR 材料中に生じた熱キャリアの半導体への注入を通じて起こりますが、電荷分離後の再結合による損失が大きいため、その抑制が重要な課題となっていました。

今回の研究では、赤外域に LSPR バンドを示す硫化銅ナノ粒子と硫化カドミウムナノ粒子を連結させた構造を有するナノ粒子 (ヘテロ構造ナノ粒子) 合成しました。このヘテロ構造ナノ粒子におけるプラズモン誘起電荷分離を過渡吸収スペクトル測定によって観測することで、新しい機構に基づく電荷移動が進行することを発見しました。また、ヘテロ構造ナノ粒子における電荷分離寿命はおよそ 9 マイクロ秒と見積もることができ、一般的なプラズモン誘起電荷分離において観測される電荷分離寿命を大きく凌駕していました。この成果は、LSPR 材料を用いた光 - エネルギー変換、特に赤外光のエネルギー変換材料の開発においてブレイクスルーとなることが期待されます。

## 2. 研究手法・成果

硫化銅/硫化カドミウムヘテロ構造ナノ粒子は、当研究室で開発した方法に基づいて合成した硫化銅ナノ粒子を種結晶として合成しました (図 1)。硫化銅は p 型の半導体であり、硫化銅ナノ粒子はホールの集団振動に由来する LSPR バンドを赤外域に示します (図 2)。

合成したヘテロ構造ナノ粒子におけるプラズモン誘起電荷分離を、時間分解過渡吸収スペクトル測定により観測しました (図 3)。1200 nm の波長のレーザーを用いて、硫化銅ナノ粒子の LSPR バンドを励起すると、励起直後に熱ホールの形成に由来する LSPR バンドのブリーチ (注: 光励起に伴いスペクトルが消失する現象) が確認されました。その後、可視域に硫化カドミウムへのホール移動に由来するシグナルが現れました。これは、プラズモン誘起電荷分離によって硫化銅から硫化カドミウムにホールが移動したことを示しています。可視域のシグナルを解析すると、LSPR の励起によって生じた熱ホールの寿命よりも遅い速度でホールが移動していることが明らかになりました。従来の機構では熱キャリアが半導体に注入されるため、キャリア移動の速度は熱キャリアの寿命よりも速くなくてはなりません。この矛盾は、今回観測された現象が、トラップを經由した段階的な電荷移動機構であることを考えることで解決することができました (図 4)。また、興味深いことに、今回観測した系については、およそ 9 マイクロ秒という長い電荷分離が観測されました。現在までに、様々な LSPR 材料を用いてプラズモン誘起電荷分離が調査されてきましたが、いずれも電荷分離寿命が短く、高効率の光 - エネルギー変換の実現には至っておりませんでした。今回の結果は、従来のプラズモン誘起電荷分離と比較するとはるかに長い電荷分離であり、LSPR 材料を用いたエネルギー変換の実用化に大きく貢献することが期待されます。また、この機構の発見は赤外域の光を用いた光エネルギー変換材料、たとえば赤外光触媒や赤外光電変換材料といった新しい材料の開発につながることを期待されます。

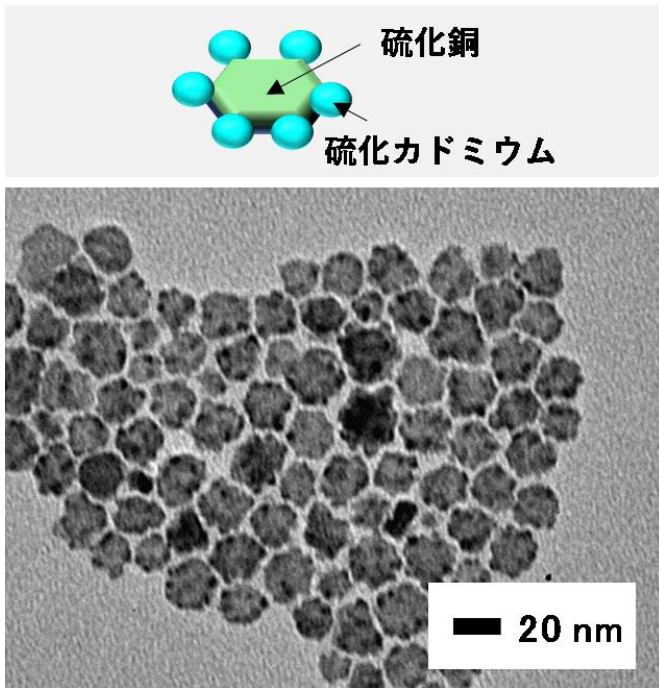


図 1. 硫化銅/硫化カドミウムヘテロ構造ナノ粒子の透過型電子顕微鏡画像

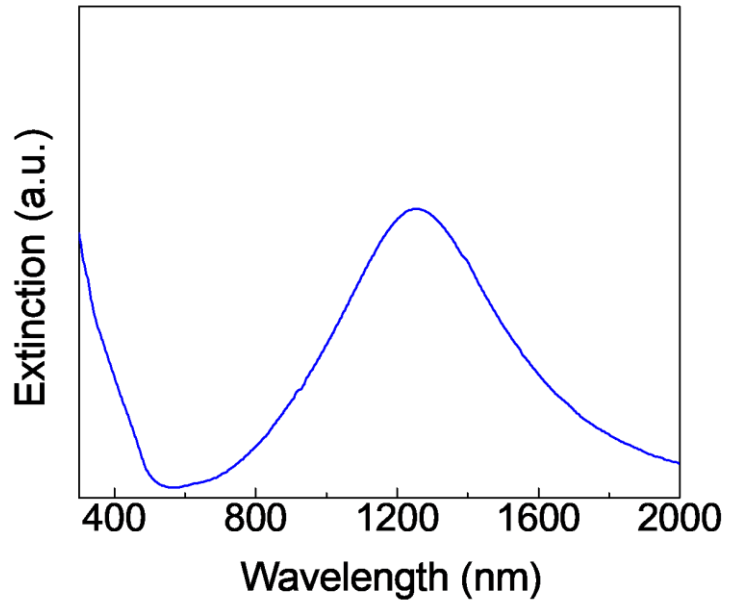


図 2. 硫化銅/硫化カドミウムヘテロ構造ナノ粒子の LSPR バンド

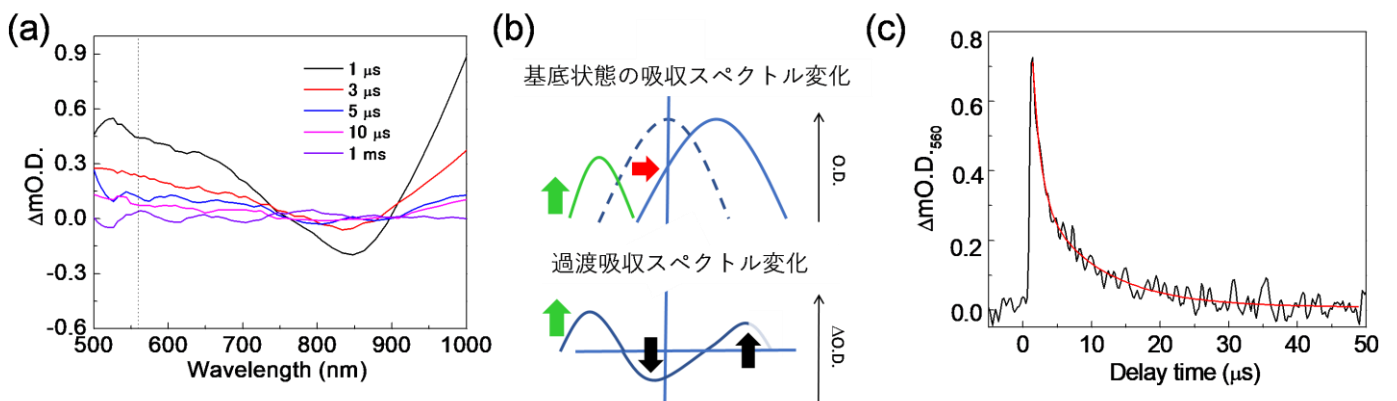


図 3. (a) 硫化銅/硫化カドミウムヘテロ構造ナノ粒子の赤外光 (1200 nm) 励起後の過渡吸収スペクトル、(b) 過渡吸収スペクトルの説明図。光励起後に LSPR バンドが長波長側にシフトするため (赤矢印)、過渡吸収では短波長側にブリーチが起こると同時に長波長側に吸収が現れます (黒矢印)。同時に、硫化カドミウムに移動したホールが可視域に吸収を持つため、可視域に新たな吸収が現れます (緑矢印)。(c) 硫化カドミウム上のホールの減衰曲線。減衰曲線より再結合寿命はおおよそ 9 マイクロ秒と見積もることができました

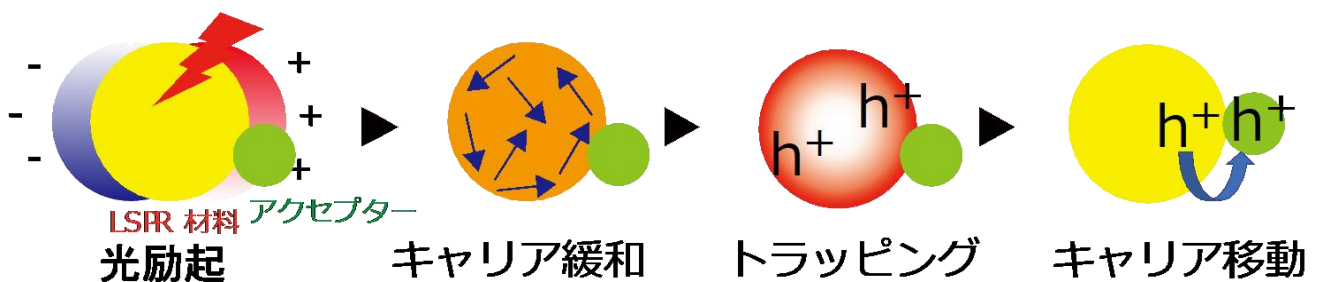


図 4. 新たに発見したプラズモン誘起電荷分離機構。

### 3. 波及効果

プラズモン誘起電荷分離は太陽光の全波長領域の光を吸収できるという光捕集上の利点がある反面、電荷分離寿命が短い事に起因する効率の低さが大きな問題となっていました。今回、新たに発見されたプラズモン誘起電荷分離機構は、電荷分離後の再結合を抑制する新たな方法を提案するものであるため、LSPR 材料をもちいた様々なデバイスや光触媒の開発に大きく貢献することが期待されます。

### 4. 今後の予定

今回の研究では、LSPR を示す硫化銅ナノ粒子と硫化カドミウムナノ粒子を連結したヘテロ構造ナノ粒子を合成し、プラズモン誘起電荷移動過程を過渡吸収スペクトル測定により明らかにしました。この結果、今までに報告されてない新しいプラズモン誘起電荷分離機構を発見することに成功しました。今後は、今回発見された機構を応用することで、赤外域の光を用いた光エネルギー変換材料、たとえば赤外光触媒や赤外光電変換材料といった革新的な材料の開発を進めていきます。

#### <用語解説>

##### 注 1) 局在表面プラズモン共鳴

入射光によって誘導される材料中の電子の集団振動を表面プラズモン共鳴といいます。ナノメートルサイズの構造における表面プラズモン共鳴を局在表面プラズモン共鳴と呼びます。

##### 注 2) プラズモン誘起電荷移動

金ナノ粒子と酸化チタンの界面など、LSPR 材料と半導体などの接合界面において光照射を行うと、LSPR バンドの励起に伴って LSPR 材料中に形成された熱キャリアが半導体に注入されます。この現象をプラズモン誘起電荷移動と呼びます。

##### 注 3) 過渡吸収スペクトル測定

サンプルにパルスレーザーを光照射することによって光励起状態や反応中間状態等の過渡種を生じさせ、その減衰・生成過程を光吸収スペクトルの変化として追跡する測定法。材料中で起こるキャリアの動きを直接観察することができるため光誘起電荷移動の詳細な機構を解明する上で有効な計測手法です。

##### 注 4) ホール(正孔)

半導体において、電子で満たされている価電子帯から電子が欠落した部分(電子の抜けがら)のことをホールと呼びます。半導体では、このホールが自由電子とともに電荷移動を担うキャリアとして働きます。

#### <論文タイトルと著者>

タイトル：Near Infrared Light Induced Plasmonic Hot Hole Transfer at a Nano-Heterointerface

著者：Zichao Lian, Masanori Sakamoto, Hironori Matsunaga, Junie Jhon M. Vequizo, Akira Yamakata, Mitsutaka Haruta, Hiroki Kurata, Wataru Ota, Tohru Sato and Toshiharu Teranishi

掲載誌：Nature Communications DOI：10.1038/s41467-018-04630-w

#### <注意事項>

著作権(版権)は、坂本、寺西にあります。