

研究種目：特定領域研究  
 研究期間：2008  
 課題番号：20043039  
 研究課題名（和文） ナノ金属-半導体界面におけるプラズモン誘起電子移動ダイナミクスの研究  
 研究課題名（英文） Study on plasmon induced electron injection at metal nanoparticle-semiconductor interface  
 研究代表者  
 古部 昭広（FURUBE AKIHIRO）  
 独立行政法人産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門・主任研究員  
 研究者番号：30357933

## 研究成果の概要：

金属ナノ構造に生成する局在プラズモンは、金属の近接場に大きな電場を作り出し、効率的な反応、新たな反応を引き起こすことが期待されている。これまでの研究で、酸化チタンナノ粒子に吸着した金ナノ粒子をフェムト秒レーザーで励起した際に、250 fs 以内に約 40%の収率で、酸化チタンの伝導帯に電子が移動するという知見を、赤外波長領域の過渡吸収測定から得た。本年度、特に金ナノ粒子間付近に生じる増強電場が電子移動反応に与える効果を、フェムト秒の過渡吸収分光により明らかにした。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	0	1,600,000
年度			
年度			
年度			
年度			
総計	1,600,000	0	1,600,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：超高速分光、界面、プラズモン、過渡吸収、フェムト秒レーザー、電子移動、光電変換、ダイナミクス

## 1. 研究開始当初の背景

金属ナノ構造に光が照射された時に生成する局在プラズモンは、金属の近接場に大きな電場を作り出し、効率的な反応、新たな反応を引き起こすことが期待されており、多く

の基礎的、応用的研究が進んでいる。

本研究代表者もその重要性に以前から注目し、プラズモン誘起の界面電子移動反応の超高速ダイナミクスに関する研究を始めていた。実際、酸化チタンナノ微粒子に吸着した粒径 10 nm の金ナノ粒子をフェムト秒レー

ザーで励起した際に、250 fs 以内の時間に約40%の高い収率で、酸化チタンの伝導帯に電子移動反応が起こるという知見を、赤外領域の過渡吸収測定から得ていた。また、電子移動の効率と寿命が酸化チタンの粒径に依存することも直接的測定によって明らかにした。それまでの実験から、電子移動反応はプラズモン振動する電子が散乱される前、つまりバリスティックな運動中に金属/半導体界面を通過している、また、集団的なプラズモン運動と一電子励起状態（バンド間遷移）が相互作用しながら反応が起こっていると考えた。

金ナノ粒子と酸化チタンは、光誘起電荷分離により、新しい太陽電池や可視光応答光触媒として働く可能性があり、反応素過程を直接観察しその機構を解明することが望まれていた。

## 2. 研究の目的

二つの金ナノ粒子が近接する場合には、その接点付近で非常に大きな電場増強が起こる。また照射可視光の波長に強く依存して、金ナノ粒子の近接場に生じる増強電場の大きさは変化する。励起波長を変化させながら、あるいは、金ナノ粒子の凝集体などの構造体を作製し、フェムト秒時間分解分光測定を行い、プラズモン特有の電場増強効果が、界面電子移動に及ぼす効果を明らかにすることを本研究の目的とした。反応の速度や収率を、金のナノ構造、およびそれによって変化するプラズモン特性の依存性として明らかにすることを目指した。

## 3. 研究の方法

一年間の本研究は以下の3つのステップから構成された。

(1) 試料作製、(2) 試料評価、(3) 反応解析、であった。詳細を以下に記す。

まず(1)として、金と酸化チタンのナノ粒子複合膜の作製をおこなう。金ナノ粒子が凝集しその粒子間接点で大きな電場増強が起こるような試料を、金と酸化チタンの混合比やその他の調整条件を制御することによって作製する。さらに、金ナノ粒子を吸着させた酸化チタン単結晶試料や電子線リソグラフィによって作製する酸化チタン上金ナノ構造も測定対象とする。

次に(2)として、上記試料の評価のため、分光特性の測定と、形状観察を行う。プラズモンの波長特性は吸収スペクトル計での測

定あるいは、不均一試料の場合は顕微鏡下での吸収や散乱スペクトルの測定により行う。ナノ粒子が近接する場合は長波長領域に新たなプラズモンバンドが現れるので、そのバンドのピーク位置や強さから、プラズモン特性を評価する。さらに SEM あるいは TEM で、形状観察、特に金微粒子の酸化チタン上での会合状態を詳細に調べる。

そして(3)として上記試料におけるプラズモン誘起電子移動反応の機構を調べるため、フェムト秒過渡吸収分光測定を行い、反応速度と収率を明らかにする。精密測定と解析によって100fs以下の電子移動速度定数を評価する。反応収率の解析には、参照試料として、これまで多くの研究の蓄積がある色素増感半導体を用いる。このような知識・ノウハウを基に、増強電場が反応に及ぼす効果について詳細に調べ金属-半導体界面の反応素過程ダイナミクスを明らかにする。

## 4. 研究成果

研究開始までに、高性能の分光システムを構築していたので、装置の若干の改良、試料作製・評価等を行いながら研究を進めた。以下に今年度の研究実績の詳細を示す。

①金ナノ粒子から酸化チタンナノ粒子へのプラズモン誘起電子移動反応の機構を調べるため、フェムト秒過渡吸収分光測定を行い、反応速度を詳細に明らかにした。まず、精密測定と解析によってプラズモン吸収バンドのピーク波長を励起した時の電子移動反応が50fs以内であることが分かった(図1)。これは電子-電子散乱過程と競争的な電子移動の反応機構を示すものである。

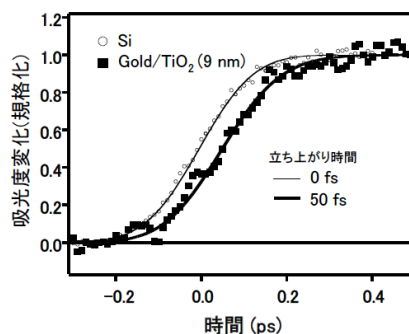


図1. 金ナノ粒子から酸化チタンナノ粒子に注入された電子の吸収の立ち上がり。

②電子注入反応収率の励起波長依存性の実験から、高い電子移動収率を得るためには、電子-正孔対を効率よく生成させること、お

よび金と酸化チタンの接点で増強電場を生成させることが効果的であることが示唆された。図2の反応収率スペクトルとプラズモンバンドを比較すると、バンド間励起の寄与の大きい480 nm付近、電場増強の大きい600 nm付近で反応収率が100%に近いことが分かる。

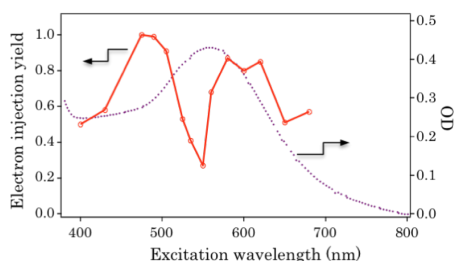


図2. 金ナノ粒子から酸化チタンナノ粒子への電子注入収率の励起波長依存性(左軸)、および基底状態の吸収スペクトル(右軸)

③酸化チタン単結晶上の金ナノ粒子の2次元配列体において生成する増強電場を励起した際にも電子移動反応がおこり前項目を支持する結果が得られた。

④これまで実験を行っていた、電荷再結合過程(酸化チタン中の伝導電子の金ナノ粒子への逆電子移動過程)の酸化チタン粒径依存性の実験結果に対して理論的な解析を行った。球体に閉じこめられた拡散粒子が球体の一カ所にある反応点で消滅する現象の動力学を扱う理論において、既知の伝導電子の拡散係数を用いて、電荷再結合時間(電荷分離状態の寿命)を反定量的に説明することに成功した(図3)。

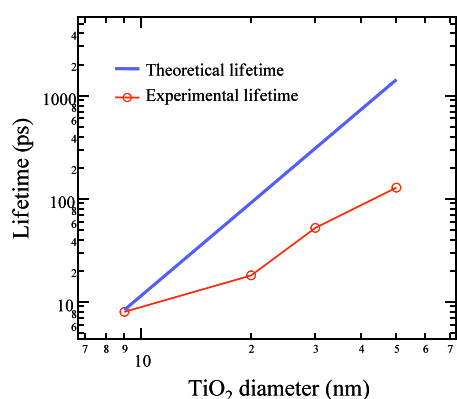


図3. 電荷分離状態の寿命の実験値および理論モデルによる解析値

これらの情報は素過程ダイナミクスの理解および新たな反応系のデザインに貢献すると考えている。これら成果は後述の学会および論文において積極的に発信した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① Luchao Du, Akihiro Furube, Kazuhiro Yamamoto, Kohjiro Hara, Ryuzi Katoh, M. Tachiya, 'Plasmon-induced charge separation and recombination dynamics in gold-TiO<sub>2</sub> nanoparticle systems: dependence on TiO<sub>2</sub> particle size', *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 6454-6462 (2009) 査読有

[学会発表] (計13件)

- ①. A. FURUBE, L. DU, Z. WANG, N. KOMURA, K. HARA, R. KATOH, AND M. TACHIYA 「Femtosecond spectroscopic study on electron injection process in dye-sensitized solar cells and gold/TiO<sub>2</sub> nanocomposites」 AMN4 Conference、2009年2月10日、Dunedin
- ②. 古部 昭広, ドゥルチャオ, 原 浩二郎, 山本 和弘, 加藤 隆二, 立矢 正典 「金ナノ粒子から酸化チタンナノ粒子へのプラズモン誘起界面電子移動過程のメカニズム」 応用物理学会学術講演会、2008年9月4日、中部大学
- ③. Akihiro FURUBE, Luchao DU, Kohjiro HARA, Ryuzi KATOH, and Masanori TACHIYA 「Ultrafast study on interfacial charge transfer on TiO<sub>2</sub>」 Gordon Research Conferences-Electron Donor Acceptor Interactions、2008年8月4日、Salve Regina University

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計 件)

[その他]

ホームページ:

<http://staff.aist.go.jp/akihiro-furube/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古部 昭広 (FURUBE AKIHIRO)

独立行政法人産業技術総合研究所・計測フ  
ロンティア研究部門・主任研究員

研究者番号：30357933

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし