

令和 2 年 6 月 3 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14309

研究課題名（和文）局在表面プラズモン共鳴励起による量子ドット光電変換素子の光応答広帯域化

研究課題名（英文）Study on broadening optical responses of QDs-sensitized photoelectric conversion devices by localized surface plasmon resonance

研究代表者

Li Xiaowei (Li, Xiaowei)

北海道大学・理学研究院・助教

研究者番号：90794496

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：局在表面プラズモン共鳴(LSPR)による半導体量子ドットを利用して、プラズモン光電変換デバイスの利用波長域広帯域化と起電力の向上を同時に達成した。PbS量子ドットがLSPRの増強により、励起電子・正孔が有効分離し、光電気化学反応の微量な産物を表面増強ラマン散乱スペクトルを取得し、化学反応のメカニズムを明らかにした。半導体量子構造とプラズモンが強く相互作用する強結合系の構築を検討し、吸収帯域の拡大する高効率な光電変換素子構築に向けた新たな設計指針を明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

持続可能な太陽光を電気または化学エネルギーに効率的に変換する光電気化学デバイスの開発は、エネルギー問題を解決するために重要である。光エネルギーを有効に利用するため、量子閉じ込めを示す半導体量子構造と局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を示す貴金属ナノ構造の組み合わせを利用し、広範な光応答領域における有効に光電変換することの出来る機能性物質系の創出が重要な意義を有する。

研究成果の概要（英文）：Enhanced photoenergy conversion efficiency and electromotive force was achieved in a broader wavelength range using semiconductor quantum dots-sensitized plasmonic devices. Because of the effective electron-hole separation on a PbS QDs-Au NPs system, a small amount of photoelectrochemical reaction products were characterized via electrochemical surface-enhanced Raman scattering, and reaction pathways were proposed. Strong coupling systems in which the semiconductor excitons and plasmons interact strongly were constructed, which provide a powerful way for designing highly efficient photoelectric conversion devices in a broaden wavelength range.

研究分野：物理化学

キーワード：局在プラズモン 半導体量子ドット 金属ナノ構造 強結合 光電気化学制御 表面増強ラマン散乱

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

持続可能な太陽光を電気または化学エネルギーに効率的に変換する光電気化学デバイスの開発は、エネルギー問題を解決するために重要である。しかし、従来の単一接合半導体光電変換デバイスにおいては、半導体バンドギャップによって吸収能が規定されており、またそのバンドギャップより大きい光子エネルギーの吸収においてはエネルギーの熱散逸が生じ、効率的な光電変換能を示す波長範囲は極めて限定されている。近年、光エネルギーを有効に利用するため、量子閉じ込めを示す半導体量子構造と局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を示す貴金属ナノ構造の組み合わせを利用し、広範な光応答領域における有効に光電変換することの出来る機能性物質系の創出が期待されている。

### 2. 研究の目的

本研究では、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)による半導体構造を利用して、プラズモン光電変換デバイスの利用波長域広帯域化と量子効率の向上を同時に達成する。

バンドギャップエネルギーが制御された PbS 量子ドットを局在プラズモン励起特性の規定された金属ナノ構造に担持し、高効率な多重励起子の電荷分離を実現する。系の光学特性は *in-situ* 電気化学光学顕微鏡分光スペクトル計測によって評価し、量子ドットの励起子と金属ナノ構造の LSPR が効率的に相互作用する条件を探索する。次いで、その構造を用いて酸化チタン上に電極デバイスを構築し、局在電場によって多重励起子が効率的に励起されている系の光電流及び起電力の特徴を明確にする。更に、表面増強ラマン散乱(SERS)を用いて、励起正孔による電気化学溶液にかかる光電気化学反応を制御し、酸化産物と反応メカニズムの知見を取得する。また、励起子形成においては、LSPR との強結合状態形成の可能性を検証する。以下の研究方法及び結果を記す。

### 3. 研究の方法

(1) 金ナノ構造のプラズモンエネルギーに合わせる PbS 量子ドットを選択して光電変換デバイスを作製した。Au を液相析出法で作製した TiO<sub>2</sub> 基板上に真空蒸着し、アニール処理でナノ粒子化し、PbS 量子ドットを基板に滴下担持し、プラズモン活性な PbS/TiO<sub>2</sub>/Au/TiO<sub>2</sub> 基板を作製した。硫黄イオンドナーを含める 0.05 M Na<sub>2</sub>S+0.1 M NaOH 水溶液を使用して、-1.1 V~0.5 V vs. Ag/AgCl の範囲で電極電位を制御し、波長 514 nm のレーザーを 30 s に照射することで、量子ドットにおける生じた励起正孔と硫黄イオンの光電気酸化反応を行い、各電極電位でのラマン散乱スペクトルを取得した。と同時に、電極に生じた光電流を測った。

(2) 電子線リソグラフィ手法を用い、導電性基板に形状や間隔を制御しながら LSPR 共鳴エネルギーを有する金ナノボウタイ構造基板を作製した。この基板にスピンドクターで制御された PbS 量子ドットを担持量を制御しながら担持した。0.05 M Na<sub>2</sub>S+0.1 M NaOH 水溶液中において、-0.8 V~0.3 V vs. Ag/AgCl の範囲で電位を制御し、ハロゲン光源で *in situ* 散乱スペクトル測定を行った。

(3) 機械的剥離法により、導電性基板上に層数の制御する MoS<sub>2</sub> を準備した。MoS<sub>2</sub> の層数について原子間力顕微鏡を用いて評価を行った。局在プラズモン場を作製するため、多層な MoS<sub>2</sub> に自己集合配向させたポリスチレンビーズを並べ、その上から Ag 金属を真空蒸着した。ポリスチレンビーズを有機溶媒により除去することで、ビーズ間に蒸着された Ag ナノダイマー構造体を作製した。0.1 M NaClO<sub>4</sub> 水溶液中において、-0.8 V~0V vs. Ag/AgCl の範囲で電位を制御し、散乱スペクトル測定を行った。

### 4. 研究成果

(1) PbS 量子ドット増感 TiO<sub>2</sub> / Au / TiO<sub>2</sub> 光電極を用いて、-1.1 V~0.5 V の範囲で電気化学電位を制御し、514 nm レーザー照射で電気化学的表面増強ラマン散乱 (SERS) 測定を行った。電気化学電極電位は-0.3 V より正電位側に掃引に伴い、155 cm<sup>-1</sup> ( $\omega_8$ )、222 cm<sup>-1</sup> ( $\omega_2$ )、474 cm<sup>-1</sup> ( $\omega_7$ ) で振動モードが観測され(図 1a,b)、シクロオクタ硫黄 ( $\alpha$ -S<sub>8</sub>) の形成したことが示唆された。これよりこの電極電位で PbS 量子ドットにおける励起電子と正孔の効果的分離が達成され、電子は酸化チタンに注入され一方、正孔は溶液中の S<sup>2-</sup>イオンを酸化したことがわかった(図 1c)。2次元相関分析により、-0.3 V より負電位側での 155 cm<sup>-1</sup> での振動モードを解析し、-1.1~-0.1 V の電極電位で S<sup>8</sup> が形成してから、-0.3 V から S<sub>8</sub> が生成したことが確認された。電位依存の SERS スペクトルより、反応メカニズムの詳細が初めて明らかとなった。これらのスペクトル特性の高感度検

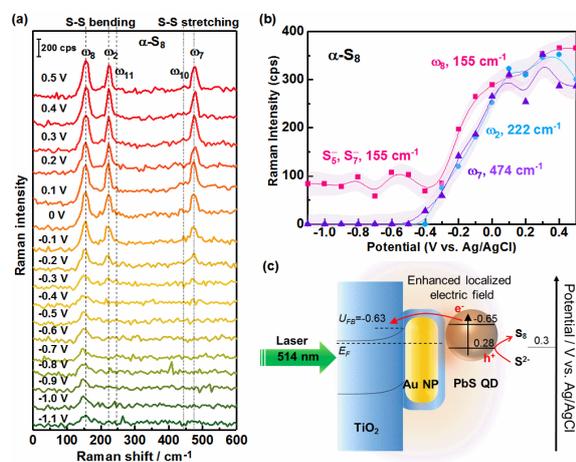


図 1. *In situ* 電気化学ラマン散乱スペクトル (a)硫黄酸化物に振動モードの電位依存性(b), デバイスにおける電子正孔分離(c)。

出は、514 nm レーザーによる励起された LSPR の局在電場によって可能となった。この結果は、電荷分離プロセスの詳細を明らかにし、量子ドット増感太陽電池のさらなる高機能化のための設計指針を提供する。

(2) 図 2a には、金ナノボウタイ構造が作製したプラズモン活性基板に PbS 量子ドット担持前後の電気化学散乱スペクトルを示す。図中の破線に示すのは使用した PbS 量子ドットの極大吸収波長であり、測定した電極電位は  $-0.8\text{ V} \sim 0.3\text{ V}$  である。得られた散乱スペクトルに見られる明らかな光学特性の変化から、強結合状態の形成を示唆された。電極電位の負電位側への掃引に伴い、分裂エネルギーが変化する様子が確認された。電極電位が  $-0.8\text{ V}$  の条件において分裂幅が最大になることが判明し、プラズモン-励起子間の相互作用が最も強くなる条件、並びに電子準位のエネルギー (UP と LP) の情報が明らかとなった (図 2b)。種々の形状や間隔の金属ナノ構造を作製し、PbS 量子ドットの励起・共鳴波長に基づき組み合わせ、ラビ分裂幅が最大になる条件が判明した (図 2c)。これらの知見をもとに、PbS 量子ドットに限らず、より積極的な強結合状態における励起システムの構築指針が明らかとなった。

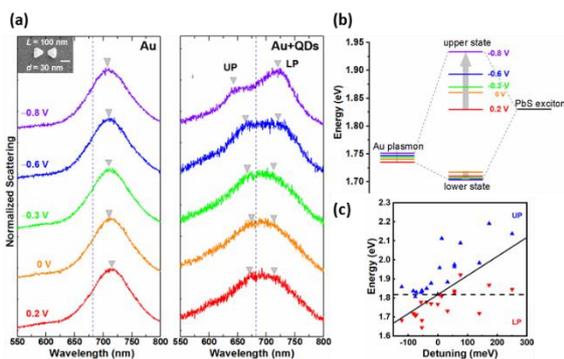


図 2. PbS 量子ドット担持前後での Au ダイマー構造 (SEM 像) の *in situ* 電気化学散乱スペクトル (a), 電位依存した分裂後のピークエネルギー (b), LSPR エネルギーを制御した時の分裂後のピーク位置のプロット (c)。

(3) 層状半導体  $\text{MoS}_2$  の量子化構造を使って、 $\text{MoS}_2$  のバンドギャップエネルギーに合わせる Ag ダイマー構造のプラズモンとの相合作用についても検討を行った (図 3a)。機械的剥離法により、導電性基板に  $\text{MoS}_2$  を準備し、 $\text{MoS}_2$  の層数を原子間力顕微鏡を用いて 164 層または 105 層であることを確認し、プラズモニック特性の制御された Ag 金属ナノダイマ配列を  $\text{MoS}_2$  基板に角度分解ナノスフェアリソグラフィにより作成した。実際に作製した Ag/ $\text{MoS}_2$  基板の SEM 像により、Ag ダイマー間距離は、およそ数ナノメートルオーダーで近接し、 $\text{MoS}_2$  及び導電性ガラス上に形成された (図 3b)。電気化学電位に依存した散乱スペクトル変化についても検証し、動作条件下において最も強い強結合状態となる要件を明確とした。105 層の Ag/ $\text{MoS}_2$  基板は、164 層のほうより光学特性の変化があり、強結合状態の形成を示唆された (図 3c)。電極電位の負電位側への掃引に伴い、分裂エネルギーが変化する様子が確認された。電極電位が  $-0.8\text{ V}$  の条件において分裂幅が最大になることが判明し、プラズモン-励起子間の相互作用が最も強くなる条件、並びに電子準位のエネルギーエネルギー変調の情報が明らかとなった (図 3d)。以上より、半導体量子構造に基づく強結合系の形成による吸光帯域の拡大するのは、高効率なプラズモニック光電変換システムの構築に向けて有効な手段であると考えられる。

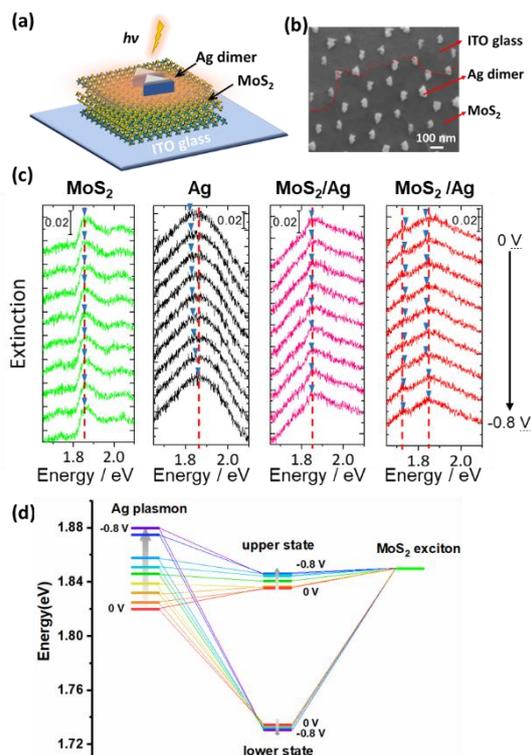


図 3. 測定系の概念図 (a),  $\text{MoS}_2$  の量子化構造に作製した Ag ダイマー構造の SEM 像 (b), 電気化学散乱スペクトル ( $\text{MoS}_2$  基板、Ag 基板、 $\text{MoS}_2$  が 164 層と 105 層の Ag/ $\text{MoS}_2$  基板) (c), 電位依存した分裂後のピークエネルギー (d)。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Suzuki Kentaro, Li Xiaowei, Wang Yuchun, Nagasawa Fumika, Murakoshi Kei	4. 巻 5
2. 論文標題 Active Intermediates in Plasmon-Induced Water Oxidation at Au Nanodimer Structures on a Single Crystal of TiO <sub>2</sub>	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Energy Letters	6. 最初と最後の頁 1252 ~ 1259
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1021/acsenergylett.0c00478	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Li Xiaowei, McNaughton Paul D., O'Brien Paul, Minamimoto Hiro, Murakoshi Kei	4. 巻 10
2. 論文標題 Photoelectrochemical Formation of Polysulfide at PbS QD-Sensitized Plasmonic Electrodes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 5357 ~ 5363
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1021/acs.jpcllett.9b02045	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Li Xiaowei, McNaughton Paul D., O'Brien Paul, Minamimoto Hiro, Murakoshi Kei	4. 巻 20
2. 論文標題 Plasmonically enhanced electromotive force of narrow bandgap PbS QD-based photovoltaics	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 14818 ~ 14827
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CP00767E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Li Xiaowei, Minamimoto Hiro, Murakoshi Kei	4. 巻 197
2. 論文標題 Electrochemical surface-enhanced Raman scattering measurement on ligand capped PbS quantum dots at gap of Au nanodimer	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy	6. 最初と最後の頁 244 ~ 250
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.saa.2018.02.020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Xiaowei Li
2. 発表標題 Au NPs Enhance Photoelectric Conversion Efficiency of QDs Devices and Modify SERS Detection Sensitivity of Trace Photochemical Reaction Products
3. 学会等名 Autumn Forum at Northwestern Polytechnical University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Xiaowei Li
2. 発表標題 Localized Surface Plasmon Enhanced Photoelectric Conversion Efficiency of QDs-Based Photovoltaic Device
3. 学会等名 Spring Forum at Harbin Engineering University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuchun Wang, Xiaowei Li, Hiro Minamimoto, Kei Murakoshi
2. 発表標題 Observation of Plasmonic Water Oxidation Reactions by Electrochemical Surface Enhanced Raman Scattering Measurement
3. 学会等名 第35回ライラック セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Xiaowei Li, Hiro Minamimoto, Kei Murakoshi
2. 発表標題 In-Situ Investigation on Forming Strongly Coupled Hybridized States between PbS QDs and Au NPs by Electrochemical Scattering Spectroscopy
3. 学会等名 2018年光化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuchun Wang, Xiaowei Li, Hiro Minamimoto, Kei Murakoshi
2. 発表標題 Electrochemical Active Control of the Strong Coupling State between Ag/MoS2 Heterostructure
3. 学会等名 the 10th Asian Photochemistry Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuchun Wang, Xiaowei Li, Hiro Minamimoto, Kei Murakoshi
2. 発表標題 Investigation of Plasmon-Induced Strong Coupling States on Ag/MoS2 Heterostructure via Electrochemical Method
3. 学会等名 2018年 電気化学秋季大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 南本大穂、Li Xiaowei、村越敬	4. 発行年 2019年
2. 出版社 株式会社化学同人	5. 総ページ数 10
3. 書名 「プラズモンと光圧が導くナノ物質科学—ナノ空間に閉じ込めた光で物質を制御する」の内第17章：ナノ構造体による新しい光吸収プロセスの開拓と利用	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考