

機関番号：13801

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2011

課題番号：23655007

研究課題名（和文）光誘起トンネル電流による界面電子移動反応分子の可視化と単分子検出

研究課題名（英文）Imaging and single-molecule detection of interfacial electron transfer molecules through photo-induced tunneling current

研究代表者

三井 正明（MITSUI MASAOKI）

静岡大学・理学部・准教授

研究者番号：90333038

研究成果の概要（和文）：金属酸化物半導体表面において光誘起電子移動を効率よく起こす吸着分子を可視化するための新しい方法論の開発を行った。ルテニウム錯体をナノポーラス酸化チタン電極に吸着させた色素増感太陽電池に対して顕微光誘起測定を行い、数 nA レベルの微弱光誘起電流信号が計測可能であることを確認した。この光誘起電流計測と回折限界レーザースポットの2次元ラスタースキャンを同期させたシステムを構築し、超高速界面電子移動を行う吸着種の単分子レベルの検出に向けた方法論の基盤を確立した。

研究成果の概要（英文）：We have tried to develop a new methodology for realizing the imaging of adsorbed molecules prosecuting efficient electron transfer at metal oxide semiconductor interfaces. Photo-induced current measurements were performed for dye-sensitized solar cells having nanostructured TiO₂ electrodes covered with the Ru(II)-based sensitizers, and we confirmed that weak photoinduced current signals of several nA were highly discernible. The photocurrent measurement was successfully combined with the 2D raster scan of a diffraction-limited laser focal spot. We thereby established the basis of a photoinduced current microscopy toward the single-molecule detection of ultrafast electron transfer adsorbates.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,200,000	960,000	4,160,000

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：色素増感太陽電池，光誘起電流，顕微分光

1. 研究開始当初の背景

有機色素と無機半導体の界面で起こる光誘起電子移動過程を分子レベルで詳細に理解することは、基礎科学のみならず色素増感太陽電池や光触媒材料の研究開発においても重要な課題となっている。これまでの膨大な基礎研究から、有機-無機半導体界面の光誘起電子移動はフェムト秒からミリ秒に至る広範な時間スケールで起こることが確認されており、極めて不均一性の高い反応を示す系として認識されている。このような不均一性の高い系に対しては、アンサンブル平均を排除することが可能な単一分子蛍

光分光(SMFS)法が非常に有効であり、近年、SMFSによる界面電子移動の研究が報告されている。しかしながら、SMFS法では蛍光信号を通じて間接的に電子移動過程に関する情報を得ており、個々の分子の蛍光明滅が本当に電子移動によるものなのか否かを「その場観察(*in-situ*)」で実験的に検証した例が皆無に等しい。また、吸着色素の自然放射寿命(通常、数～数十 ns 程度)との兼ね合いから SMFS 法で観測にかかるものは非常に遅い電子移動を起こすものに限られ、フェムト秒過渡吸収測定などでし

ばしば観測されるサブピコ秒スケールの超高速電子移動を起こす吸着分子は観測することはできない。本研究では、そのような超高速界面電子移動を行う吸着分子のイメージングを可能とし、界面電子移動反応の空間不均一性を直接的に捉える新しい手法として、光誘起電流をプローブとしたレーザー走査顕微分光法の開発に取り組んだ。

2. 研究の目的

本研究では、金属酸化物半導体表面において光誘起電子移動を効率よく起こす吸着分子を可視化する光誘起電流顕微分光装置を開発することを目的とする。これにより、色素増感太陽電池や光触媒材料における作用電極をナノメートルスケールの空間分解能でイメージングすることを可能とし、超高速界面電子移動を行う吸着種の単分子計測に向けた方法論の基盤を確立する。

3. 研究の方法

レーザー走査光誘起電流顕微分光装置の開発とそれによる界面電子移動分子の単分子検出を実現するため、この装置の測定ターゲットの一つである色素増感太陽電池を試料として作製し、試験的な光誘起電流の顕微測定を行った。さらに、この光誘起電流顕微測定とレーザー走査を同期させ、光誘起電流イメージを取得するための LabView プログラムの開発を行った。

4. 研究成果

本研究で開発に取り組んだレーザー走査光誘起電流顕微分光装置の概略を図 1 に示す。

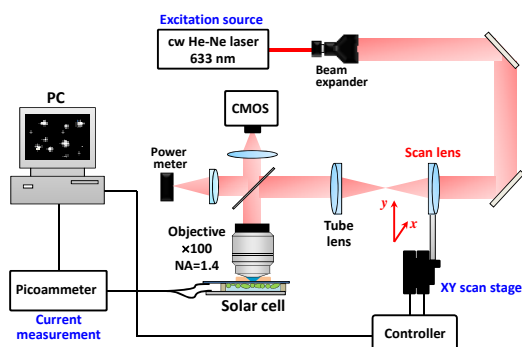


図1 光誘起電流イメージング装置の概略

アクチュエーターを装備した XY スキャンステージにスキャンレンズ ($f = 180 \text{ mm}$) を設置し、2次元ラスタ走査によってレーザー走査を行う

光学系を構築した。焦点距離 1.8 mm の対物レンズと焦点距離 $f = 180 \text{ mm}$ の結像レンズを使用し、第一結像面で像が 100 倍 ($= 180/1.8$) に拡大されるようにした。対物レンズのバックアパーチャーから結像レンズまでの距離および結像レンズ-走査レンズ間の距離をともに $2f (= 360 \text{ mm})$ とすることで対物レンズのバックアパーチャーと光学的に共役な位置に走査レンズを配置した。この光学配置により、走査レンズをスキャンしてもレーザー光が常に対物レンズのバックアパーチャーを満たすようにした。またこのとき、使用したアクチュエーター (Z812, Thorlabs) の最小移動ステップ $0.1 \mu\text{m}$ で走査レンズを動かした場合、試料基板上のレーザースポットはその $1/100$ に相当する 1 nm しか動かない。またアクチュエーターの双方向再現性は $1.5 \mu\text{m}$ 未満なので、試料上では 15 nm 未満の位置再現性が実現される。これらの値はレーザー光の回折限界スポットサイズ (例えば、約 280 nm @ 波長 633 nm) よりも十分に小さな値であり、高精度なレーザースキャンを保証する。

励起光はナノポーラス酸化チタン薄膜電極の裏面から油浸対物レンズ ($100\times$, $\text{NA}=1.4$) によって回折限界まで絞り込み、薄膜電極面上に集光・照射する。電極面上に焦点を合わせるため、ミラーをわずかに透過してくる基板からの散乱光を CMOS カメラに結像し、焦点合わせを行えるようにした。散乱光によって発生する電子が無視できる量であれば、可視光では 200 nm 程度の空間分解能を実現できるはずである。この局所光照射によって誘起される極微弱電流の測定には、本経費で備品として購入したピコアンメータ (Keithley, 6485) を用いた。このピコアンメータの測定データの取り込みとアクチュエーターによるレーザースポットの 2 次元ラスタ走査を同期させるプログラムをごく最近完成させた (図 2)。

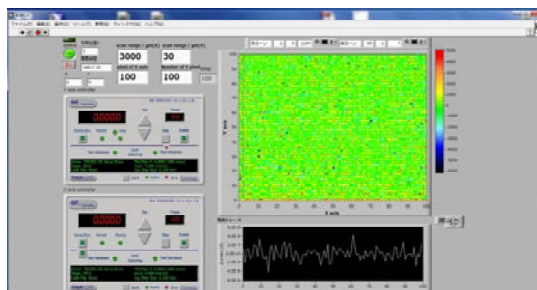


図2 光誘起電流イメージング測定を行うための開発した LabView プログラム

本装置で試験的な光誘起電流の顕微測定を行うため、色素増感太陽電池の作製を行った。増感剤にはルテニウム系色素である **black dye** を用い、ナノポーラス TiO_2 膜(厚さ $2 \mu\text{m}$) 電極が十分に染色されるまで色素を吸着させた。また対向電極には白金触媒を付けた透明導電性ガラスを用い、ヨウ素レドックス電解液を注入して色素増感太陽電池を作製した。この色素増感太陽電池の短絡電流密度は蛍光灯照射下で約 $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。この試料に対して、波長 633.5 nm の He-Ne レーザーを集光・照射した。この測定ではドライ対物レンズ($\text{NA} = 0.55$)を用い、厚み 2 mm のガラスを介して TiO_2 膜上に集光した。このときの集光スポットサイズの直径はおおよそ $2.2 \mu\text{m}$ と見積もられた。レーザー光を照射した場合と照射しない場合における色素増感太陽電池の短絡電流の経時変化をピコアンメータで測定した。その結果を図 3 に示す。

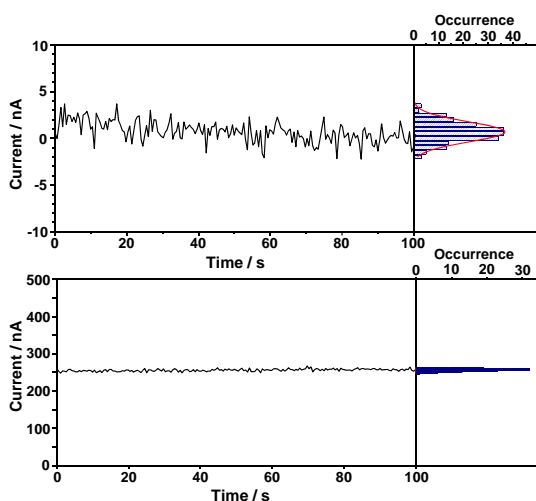


図3 顕微光誘起電流の経時変化

上図:レーザー光照射なし、下図:レーザー光照射あり

光照射をしていない場合(上図)には、平均 0.7 nA のバックグラウンド短絡電流が $\pm 2 \text{ nA}$ の変動幅を伴って観測された。このことから数 nA レベル以上の光誘起電流が発生すれば十分に測定可能であることが分かった。 $80 \text{ W}/\text{cm}^2$ の光照射時(下図)では、平均 250 nA の光誘起電流が観測され、高密度に増感剤色素を吸着させた通常の色素増感太陽電池であれば、光誘起電流によって作用電極をイメージングすることが十分に可能であることが示された。しかし、増感剤色素の電子移動を単一分子レベルで計測するためには、バックグラウンド電流の変動をあと 1 桁

以上抑制する必要があり、今後、試料のシールドや測定条件を詳細に検討する必要があることが分かった。本研究では、研究期間を最短の1年間としたために、残念ながら期間内に色素増感太陽電池の光誘起電流イメージング測定を行うまでに至らなかったが、それを行うための基盤を構築することができた。現在、油浸対物レンズを利用してより高分解能・高感度なイメージング測定を行っていくため、透明導電性カバーガラスを用いた色素増感太陽電池の作製の検討を進めている。今後、その光誘起電流イメージング測定を行いながら、より微弱な光誘起電流でも測定できる装置へと性能向上を図り、本研究で得られた成果をさらに発展させていく予定である。

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) M. Mitsui, Y. Kawano, R. Takahashi, H. Fukui, "Photophysics and Photostability of 9,10-Bis(phenylethynyl)anthracene Revealed by Single-Molecule Spectroscopy", *RSC Advances*, in press 査読有

[学会発表] (計 3 件)

- (1) 杉村義之, 三井正明, 「1 分子計測によるスターバースト型 π 共役分子の構造揺らぎと励起状態ダイナミクスの相関の解明」, 第5回分子科学討論会, 平成23年9月20~23日, 札幌コンベンションセンター (北海道)
- (2) 高橋良弥, 福井洋樹, 三井正明, 「固体薄膜中におけるペリレンジイミド誘導体-シクロデキストリン錯体の電荷移動ダイナミクス」, 第5回分子科学討論会, 平成23年9月20~23日, 札幌コンベンションセンター (北海道)
- (3) Yoshiyuki Sugimura, Masaaki Mitsui, "Excited state dynamics in starburst-type π -conjugated molecules studied using single molecule fluorescence spectroscopy", 第27回化学反応討論会, 平成23年6月8, 9日, 東京工業大学 大岡山キャンパス (東京都)

[その他]

ホームページ等

<http://www.sci.shizuoka.ac.jp/~chem/chem-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三井 正明 (MITSUI MASAOKI)

静岡大学・理学部・准教授

研究者番号：90333038