


量子コヒーレント強結合を発現する革新的光反応場の構築とその学理探究

	研究代表者	北海道大学・電子科学研究所・客員研究員 三澤 弘明 (みさわ ひろあき)	研究者番号:30253230
	研究課題情報	課題番号: 23H05464 キーワード: モード強結合、プラズモン、ナノ共振器、量子コヒーレント相互作用、光反応場	研究期間: 2023年度~2027年度

なぜこの研究を行おうと思ったのか (研究の背景・目的)

● 研究の全体像

太陽光に豊富に含まれる可視光によって励起可能な金や銀などのプラズモン粒子を用いた光触媒反応が大きな注目を集めている。これまでに、研究代表者のグループはプラズモン共鳴を示す金ナノ粒子を担持した酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)半導体電極を用いて可視光による水の完全分解などを実現した。さらに、ナノ光共振器機能を発現するTiO<sub>2</sub>薄膜電極を作製して金ナノ粒子を搭載すると、ナノ共振器の共鳴モードとプラズモン共鳴モードがモード強結合して混成し、新たなハイブリッドモードが形成され、水を電子源とする光電変換の量子収率が向上することを明らかにした。本研究は、この量子収率向上のカギと考えられるナノ共振器を介した金ナノ粒子のプラズモン間における「量子コヒーレント相互作用」の詳細を解明し、さらなる量子収率の増強を可能にする強結合電極の開拓を行う。

● 研究の背景・目的

人工光合成は光エネルギーを安定な化学物質に直接変換し、貯蔵することを可能にするため、カーボンニュートラル実現に向け社会実装が強く望まれている科学技術である。しかし、安定、かつ高い光エネルギー変換効率を実現した人工光合成は、太陽光に5%程度しか含まれていない紫外光を吸収する半導体光触媒に限られており、太陽光スペクトルの50%を占める可視光を効果的に利用する人工光合成の実現が強く求められている。

近年、金ナノ粒子などが示すプラズモン共鳴を用いた可視光を利用する人工光合成が注目されている。例えば、TiO<sub>2</sub>電極に金ナノ粒子を担持して可視光によりプラズモンを励起すると、金ナノ粒子表面に近接場(電磁場)が生成するが、その緩和過程において金/TiO<sub>2</sub>界面にホットキャリアが生成し、図1に示した正孔との電荷分離が生じて水を酸化するとともに、対極で水素が発生し、水の完全分解が達成される。

研究代表者のグループは、プラズモンを用いた水分解の量子収率のさらなる向上を目指し「モード強結合」という概念を取り入れた金ナノ粒子/TiO<sub>2</sub>/金フィルム (ATA構造) からなる「強結合電極」を作製した (図2a, b)。このTiO<sub>2</sub>/金フィルム部がナノ光共振器となり、その共振モードと金ナノ粒子のプラズモン共鳴モードがほぼ一致すると、モード強結合が生じて混成し、新たな二つのハイブリッドモードを形成する (図2c)。これにより可視光の吸収効率や吸収帯域が大幅に改善され (図2d)、さらに水を電子源とした光電流発生量子収率が、ナノ共振器のない電極 (AT構造) に比べて2倍程度増強した。

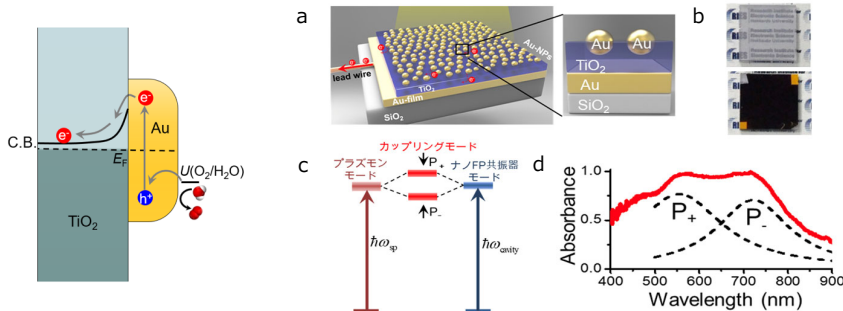


図1 プラズモンによるホットキャリア生成と水の酸化の機構

図2 (a)ATA強結合電極の模式図,(b)AT:上段およびATA:下段の写真,(c)ハイブリッドモードを示すエネルギー図,(d)ATA強結合電極の吸収スペクトル。

この増強メカニズムを解明するために 図3 に示す金ナノディスクを精緻に配列したATA構造を作製し、そのディスク数密度を変化させて金ナノディスクからTiO<sub>2</sub>への電子注入の見かけの量子収率を時間分解吸収計測により測定したところ、図4に示すようにディスク数密度の増加に伴い大きく増強した。これとは対照的に共振器のないAT構造の場合は、ディスク数密度に依存しなかった(図4)。一般的な光化学反応の量子収率は、AT構造と同様に反応系の光増感剤濃度に依存することではなく、ATA構造では従来の光化学反応の理解を超える現象が生じていると考えられる。

一方、ATA構造の近接場空間分布の光電子顕微鏡による実測や、シミュレーションからATA構造においては、各金ナノディスクのプラズモン間にナノ共振器を介した「量子コヒーレント相互作用」が存在すること、またコヒーレンスエリアが直径約500 nm程度の円であることも明らかになった。さらに、モデル計算からコヒーレンスエリア内に他より速く位相緩和してホットキャリアを生成しやすい金ナノディスク(ホットスポット)が存在すると、それに近接場が収束してTiO<sub>2</sub>へ効率よく電子注入することが示された。この結果から、ディスク数密度が増大すれば量子コヒーレンスエリア内におけるホットスポットの存在確率が高くなり、電子注入の見かけの量子収率が増強されると推測された(図5)。

本研究の目的は、量子コヒーレンスエリア内のどのような特性を有する金ナノディスクがホットスポットとなりホットキャリアを効率よく生成するのか、またホットスポットは経時的に変化するのか、つまり「量子ゆらぎ」が存在するのかなどの学理を解明し、より高い量子収率を実現できる強結合電極の設計指針を得ることである。

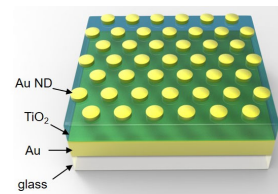


図3 精緻に配列した金ナノディスクを用いたATA構造の模式図

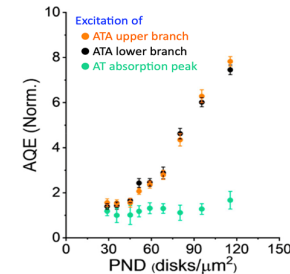


図4 電子注入の見かけの量子収率のディスク数密度依存性

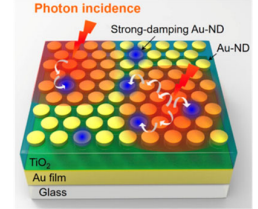


図5 量子コヒーレント相互作用による量子収率増強のメカニズムの概念図

この研究によって何をどこまで明らかにしようとしているのか

- ホットスポットが量子コヒーレント相互作用に与える影響の解明  
電子線(EB)リソグラフィの2重露光法を用いて予測される量子コヒーレンスエリアより大きな空間にホットキャリアの生成効率の高いホットスポットを1個導入し、光電子顕微鏡により近接場空間分布を測定する。モデル計算から量子コヒーレンスエリア内のホットスポットに対して他の金ナノディスクから近接場エネルギーが移動し、ホットキャリアが生成すると推測されるため、量子コヒーレンスエリアからの光電子放出量は低減すると考えられる。これにより量子コヒーレンスエリアを実測する。ホットスポットとしては金ナノディスクより位相緩和速度が長い金-銀合金ナノディスク、および位相緩和速度が短くなる金ナノディスクとTiO<sub>2</sub>との間にTiを数ナノメートル導入したディスクをそれぞれ用いる。
- ホットスポット数が電子注入の見かけの量子収率に与える影響の解明  
(a) ホットスポットを1個含む量子コヒーレンスエリア数を増加させ、時間分解吸収計測法により量子収率がどのように増強するかを明らかにする。また、光電子顕微鏡による近接場空間分布計測を行い、量子ゆらぎが存在するのかなどを検証する。  
(b) 量子コヒーレンスエリア内に複数のホットスポットを導入し、位相緩和時間や量子コヒーレンスエリアの大きさ、さらに見かけの量子収率にどのような影響を与えるかを検証する。  
(c) (a)および(b)の結果より量子コヒーレント相互作用している金ナノディスクからホットスポットへのエネルギー移動、およびホットキャリア生成のメカニズムを解明する。

本研究によりプラズモニック粒子間の量子コヒーレント相互作用が反応を加速するメカニズムが解明されれば、従来の概念では達成できない高い量子収率を実現する光反応場の構築が可能となる。