

プラズモン誘起電荷分離の量子収率に対する 粒子のサイズと密度の影響

Effects of Particle Size and Density on Quantum Efficiencies of Plasmon-Induced Charge Separation

東大生研 ○石田 拓也, 立間 徹

Institute of Industrial Science, University of Tokyo, ○Takuya Ishida, Tetsu Tatsuma

E-mail: tatsuma@iis.u-tokyo.ac.jp

局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を示す金属ナノ粒子と酸化チタン (TiO_2) などの半導体を組み合わせることで, プラズモン誘起電荷分離 (PICS) が生じる[1]. この PICS は通常, 金属ナノ粒子から半導体への電子移動により起こり, 可視・近赤外領域に感度を有する光電変換素子や光触媒, 化学センサー等への応用が期待されている[2]. しかしながら, PICS 機構には未解明な点が多く, その解明は効率改善を図る上でも重要な課題である. そこで本研究では, 金属ナノ粒子のサイズや密度 (被覆率) を制御することで, それらがプラズモン電場強度の空間分布および PICS の内部量子収率 (IQE) に与える影響について調べた.

静電吸着法により金ナノ粒子 (AuNP) の被覆率を制御した FTO/ TiO_2 /AuNP 電極を作製し, 電子ドナー (エタノール) を含む電解液中における短絡光電流を測定することで IQE を求めた. IQE の粒径および被覆率に対する依存性を Fig. 1 に示す. まず, 粒径の増大に伴い IQE が減少することがわかる. これは小さい粒子ほど無輻射緩和の割合が大きく, PICS に関与する高エネルギー電子の生成効率が高いためと考えられている[3]. また, AuNP の被覆率増加に伴い, IQE の増大と, 粒子間のプラズモンカップリングによる吸収の長波長シフトが観測された. それらが起こる被覆率が一致したことから, IQE の増大はカップリングによるプラズモン電場強度の増大が主因だと考えられる. これを裏付けるため FDTD 解析を行ったところ, IQE のアクションスペクトルのピーク波長 (580 nm) と, AuNP- TiO_2 界面に電場が集中するモード (Interface mode) の共鳴波長が一致することがわかった. また, 電場が粒子全体を覆うように存在する Full-surface mode の波長が, カップリングにより長波長シフトすることで Interface mode と重なり (Coupling mode), AuNP- TiO_2 界面の電場が増大することがわかった. これらの結果から, AuNP- TiO_2 界面の電場は IQE に強く影響を与えていると結論付けた.

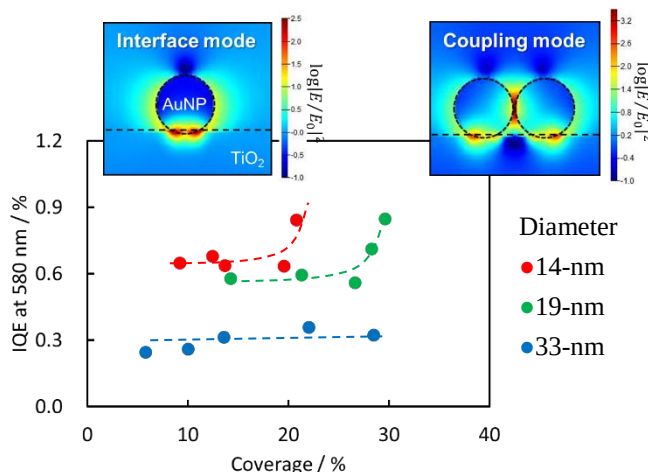


Figure 1. Dependence of IQE of PICS at 580 nm on the surface coverage of AuNPs. An FDTD method was used to calculate plasmonic near field distributions.

[1] Y. Tian and T. Tatsuma: J. Am. Chem. Soc., 127, 7632 (2005).

[2] T. Tatsuma, H. Nishi, and T. Ishida: Chem. Sci., 8, 3325 (2017).

[3] L. V. Besterio and A. O. Govorov: J. Phys. Chem. C, 120, 19329 (2016).