

プラズモン誘起電荷分離における熱電子及び熱正孔の段階的注入

Stepwise Injection of Hot Electrons and Holes in Plasmon-Induced Charge Separation

東大生研 ○石田 拓也, 戸江 紫乃, 立間 徹

Institute of Industrial Science, University of Tokyo, ○Takuya Ishida, Shino Toe, 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を TiO_2 などの半導体と組み合わせること、プラズモン誘起電荷分離 (PICS) が可能となる[1]。PICS は通常、光と共鳴状態にある金属ナノ粒子から半導体への電子移動を含み、可視・近赤外領域で動作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]。

Au ナノ粒子 (AuNP) と TiO_2 (電子輸送材、ETM) を組み合わせたものが PICS の系として最も典型的だが、これに正孔輸送材 (HTM) を加えた固体素子では、LSPR の非輻射緩和を介して AuNP 内に熱電子-正孔対が生成し、電子は Au-ETM 界面のエネルギー障壁を超えて ETM の伝導帯 (CB) へ、正孔は Au-HTM 界面の障壁を超えて HTM の価電子帯 (VB) へ各々注入される (Figure 1a, b) と考えられている。我々は、各界面における障壁エネルギーが大きくなると、1つの電子-正孔対から電子と正孔が注入される同時注入 (Figure 1b) の割合が減り、異なる電子-正孔対から電子と正孔が各々注入される段階的注入 (Figure 1c) の割合が相対的に増えると考えた。

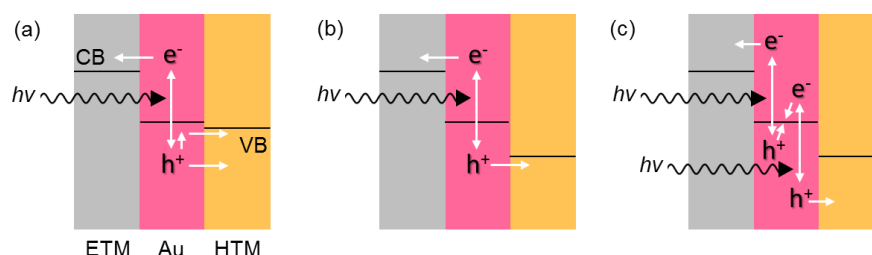


Figure 1. Proposed mechanisms of PICS for ETM-metal-HTM (E-M-H) structures involving (a, b) a simultaneous or (c) stepwise carrier injection processes.

実際に異なる障壁エネルギーを持つ固体素子を作製し、光吸収と短絡光電流を測定した結果、大きな障壁エネルギーを持つ素子では、入射光子エネルギーが Au- TiO_2 と Au-HTM の障壁エネルギーの合計より低い場合でも、PICS による電流応答が観測された。これは段階的な電子-正孔注入 (Figure 1c) を仮定すると説明でき、実験的に得られた吸収スペクトルと理論的に求めたキャリア注入効率[3]から、実験的に得られた作用スペクトルをほぼ再現できた。従って、この場合にはやはり段階的キャリア注入が PICS 効率を支配すると結論した[4]。

[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] T. Ishida, T. Tatsuma: J. Phys. Chem. C, 122, 26153 (2018).

[4] T. Ishida, S. Toe, T. Tatsuma: J. Phys. Chem. C, 123, 30562 (2019).