

研究課題名 ナノ構造体での超高速電子移動の解明と制御
所属研究機関名 独立行政法人 産業技術総合研究所
研究者氏名 古部 昭広

研究計画の概要

研究の趣旨・目的

本研究では、ナノ構造体における各要素間の電子移動過程という非常に短い時間の現象について、時間幅フェムト秒のレーザーを用いる分光手法を駆使し研究を行い、電子状態・反応速度の観点からそのメカニズムを解明し、デバイス応用に繋げるための基礎を築くことを目的とする。これまで、単独ナノ微粒子を対象にする時間分解分光による研究は多く進められているが、複合粒子系や集合粒子系などのナノ構造体を対象にする研究は非常に少なく、本研究は一歩進んだ新しい研究となる。ナノ構造体での電子移動過程とは、言い換えると固体-固体の界面、分子-固体の界面における電子移動であり、固体には無機、有機、金属の材料が含まれる。特に本研究では有機を含む系を主として扱う。有機分子と無機固体の界面電子移動は、最近研究開発が盛んに進んでいる色素増感太陽電池の光電変換過程の初期過程であり、また有機固体と無機や金属固体の界面電子移動は発光デバイス、太陽電池、トランジスタなどの最近注目されている次世代の有機デバイスにおける基礎的な物理過程である。このようなデバイスでは、マイクロからナノメートルオーダーの薄膜や微粒子、あるいは微細なランダム構造が複合され機能を発現するため、構造と電子移動の関連性を明らかにすることは、将来のデバイス開発に向けて非常に重要である。

この様なナノ構造体での電子移動過程では、要素間の距離がナノメートルオーダーと近いため必然的に時間的にも短い時間で起こる現象となる。たとえば、無機の半導体に生成した電子はピコ秒 (10^{-12} second) のオーダーで隣接する金属に移動することが報告されており、また有機の吸着分子から半導体への電子移動の速度については数オングストロームの距離しか離れていないため、わずかにフェムト秒 (10^{-15} second) の時間しか必要としなく、このような高速の反応を調べるためには、超短パルスのレーザー光を用いた分光手法が非常に有効である。本研究ではフェムト秒の時間幅を持つレーザー装置を用い、分光学的な見知に基づき、ナノ構造体での電子移動過程を直接的に観測し、その機構を明らかにすることを目的とする。

研究計画の概要

上述の目的を達するために、具体的には時間分解吸収分光法 (または過渡吸収分光法) と呼ばれる手段を用いる。この手法では二つのレーザーパルスを用い、第一のパルスで対象試料を光励起し、その後の励起状態の緩和過程を遅延時間を持たせた第二のパルスでプローブする。プローブパルスの波長や遅延時間を連続的にスキャンすることによって、吸収スペクトルや吸収強度の時間プロファイルを得ることができ、これらから反応生成物を同定しその時間的挙動を観測する。プローブ波長のスペクトル範囲が広いほど、あらゆる状態を観測することができる。可視光領域では分子や有機固体の電子状態、赤外領域では分子や格子の振動や、伝導電子の密度に関する情報を得ることができる。複合ナノ構造体を扱うためには、広いスペクトル範囲が必要であり、本研究の第一段階では、研究開始時の既存装置の波長領域をより広くし、可視から赤外領域まで広げる。さらに、研究期間の後半では顕微鏡と組み合わせたシステムを構築し、微少領域の過渡吸収を測定する装置を開発する。試料の構造を観測しながら、構造と反応の関連性を明らかにすることを目指す。最終的には、ナノ構造体での電子移動反応を十分に理解した後、レーザーパルスや構造を操作・規定することによって電子移動反応を制御することを目指す。

研究計画の詳細報告

(単位:百万円)

| 研究項目 | 13年度 | 14年度 | 15年度 | 16年度 | 17年度 | 合計 |
|-------------------------|-------|--------|--------|------|------|------|
| 1. フェムト秒レーザー分光システムの開発 | 9.6 | 10.1 | 11.5 | | | 31.2 |
| (1) 波長変換装置の導入 | ←9.6→ | | | | | 9.6 |
| (2) 近赤外分光計の導入 | | ←10.1→ | | | | 10.1 |
| (3) 空間分解分光システムの開発 | | | ←11.5→ | | | 11.5 |
| (4) 電子移動制御システムの開発 | | | | ←→ | | |
| 2. ナノ構造体での超高速電子移動に関する研究 | 3.3 | 4.5 | 2.5 | | | 10.3 |
| (1) 微粒子の電荷緩和過程の解明 | ←3.3→ | 1.5 | | | | 4.8 |
| (2) ナノ粒子間電子移動の研究 | | ←2.0→ | 1.5 | | | 3.5 |
| (3) ナノ構造体の作製など | | ←1.0→ | 1.0 | | | 2.0 |
| (4) 粒子間連続的電子移動の研究 | | | | ←→ | | |
| (5) 解析および全体のとりまとめ | | | | | ←→ | |
| 所要経費(合計) (間接経費を含む) | 12.9 | 14.6 | 14.0 | | | 41.5 |

研究成果の概要

研究成果の概要

既存の高出力フェムト秒チタンサファイアレーザーを基にし、波長変換装置および近赤外マルチチャンネル分光計を新たに加え、高時間分解分光システムを開発した。多数の光学部品・光検出素子等からなる光学系の構築・最適化、測定プログラムの開発を行い、可視光、近赤外光、赤外光領域において高精度の過渡吸光度の時間変化および波長依存性を測定するシステムを組み上げた。

このシステムによって、ナノメートルサイズの半導体微粒子への表面吸着分子からの電子移動過程、それに続く半導体内での電子の緩和過程を調べた。ルテニウム錯体吸着分子から酸化亜鉛ナノ微粒子の光誘起電子移動過程は、100 フェムト秒 (10^{-13} sec.) 以下の非常に短い時間で起こることが見いだされ、また酸化亜鉛に注入された電子は約 100 ピコ秒 (10^{-10} sec.) の時間は表面の局在サイトにトラップされたままになっており、その後その束縛状態から自由になりナノ微粒子内の伝導キャリアになることが示された。これは、これまで知られていた酸化チタンナノ微粒子への電子注入過程とは異なっている。さらに、表面局在状態を経た新しい電子移動メカニズムについて、その一般性を確かめるため、半導体および吸着色素依存性を詳細に調べた。その結果、表面局在状態は励起色素と半導体表面準位の電荷移動相互作用に基づく複合体のような状態であり、その状態から酸化色素と伝導電子に分離する過程は伝導帯の状態密度に大きく依存し、定性的には状態密度が大きいときほどその速度が大きくなるということが分かった。このようなメカニズムを直接実験的に明らかにしたのは本研究が初めてである。また、ルテニウム錯体の分子会合体微粒子から酸化亜鉛ナノ微粒子への電子移動は、孤立した分子からの電子移動よりもはるかに遅い時間で起こることが示唆された。以上のように、光誘起によって起こる分子-ナノ半導体微粒子、分子集合体-ナノ半導体微粒子間の電子移動過程について調べ、新たな知見を得ることに成功した。

波及効果、発展方向、改善点等

ナノ微粒子はそれ自体サイズに依存した電子構造を持つことはよくわかってきたので、粒子間の電荷の高速移動過程を明らかにすることによって、より機能材料やデバイスへの応用が進むと期待している。波及効果としては大きく3つあげられる。消費エネルギーが年々増え続ける現代社会において、電気エネルギーを生産する技術は非常に重要である。ナノ微粒子複合系の光誘起電荷生成・電荷移動過程を明らかにすることによって、新規かつ高性能の光エネルギー変換システムへの発展が期待される。環境汚染もまた解決すべき問題であるが、単位体積あたりの表面積の大きいナノ構造体は汚染物質を分解する光触媒としての応用が期待される。さらに光触媒はたとえば水の酸素と水素への分解など、化学的エネルギーを生み出す応用もあり、工業技術の発展への大きな寄与が期待される。近年その技術進歩がめざましいITでは、高速化・集積化が最重要課題のひとつである。そのためには一つの素子はより小さくなり、そのような素子間の電子の移動が情報伝達や演算のための重要な物理過程となる。本研究によって、以上の波及効果に結びつく可能性のある新たな知見が得られることが期待できる。いずれの場合にも共通するのはナノ構造体界面での電子移動反応である。界面の電子状態自体複雑で未だよく理解されていない。まずはそのような場での反応を直接的に観察することが重要であると考えている。これまでの研究経過で、試料の不均一性、つまり場所毎での物性の違いが、複雑な測定結果を与えることが分かってきた。それを分離するために広い観測波長を有する装置を開発してきたが、さらに空間的にも分解する、すなわち顕微鏡技術と組み合わせた装置の開発が必要であると考えている。ナノ構造の形状を直接観測しながら、その反応を観測するシステムを開発し、ナノ構造体界面での電子移動過程をさらに理解すること、そして反応を制御することが今後の発展目標である。

研究成果発表等の状況

(1) 研究発表件数

| | 原著論文による発表 | 左記以外の誌上発表 | 口頭発表 | 合計 |
|----|-----------|-----------|------|-----|
| 国内 | 0件 | 0件 | 7件 | 7件 |
| 国際 | 1件 | 0件 | 3件 | 4件 |
| 合計 | 1件 | 0件 | 10件 | 11件 |

(2) 特許等出願件数

合計 0件 (〇国内0件、国外0件)

(3) 受賞等

0件 (〇国内0件、国外0件)

(4) 主な原著論文による発表の内訳

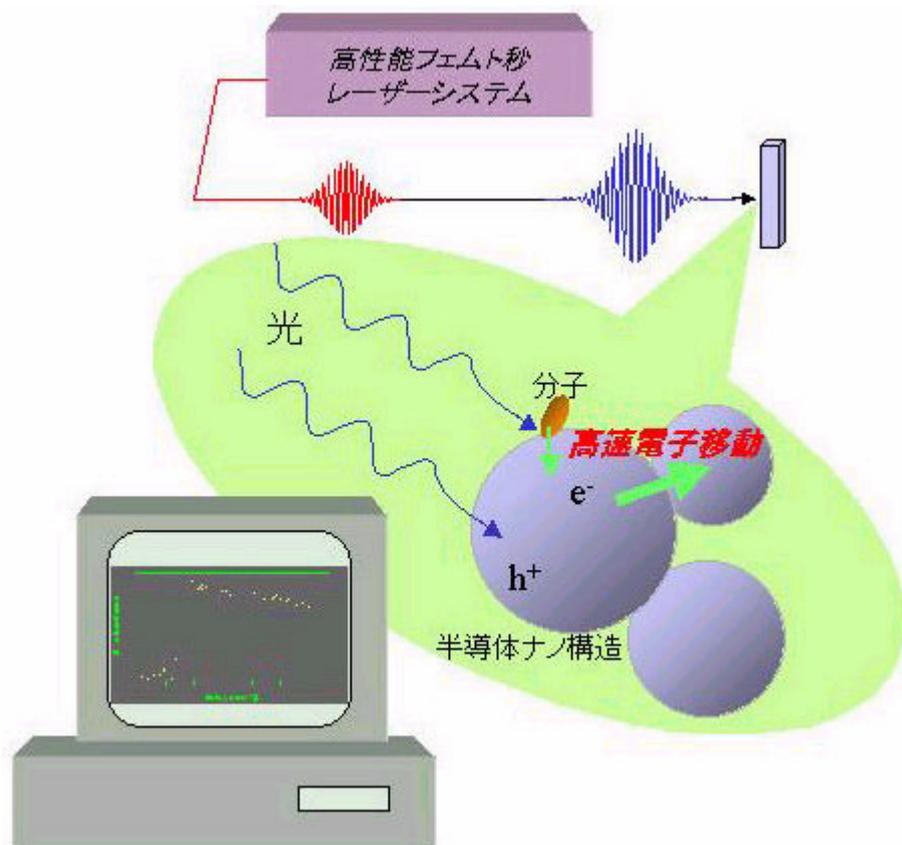
国外誌

1. Akihiro Furube, Ryuzi Katoh, Kohjiro Hara, Shigeo Murata, Hironori Arakawa, and M. Tachiya :
 Ultrafast stepwise electron injection from photo-excited Ru-complex into nanocrystalline ZnO film via intermediates at the surface, Journal of Physical Chemistry B, 107, 4162-4166 (2003)

(5) 主要雑誌への研究成果発表

| Journal | Impact Factor |
|---------------------------------|---------------|
| Journal of Physical Chemistry B | 3.379 |

ナノ構造体での超高速電子移動の解明と制御



フェムト秒分光を駆使し、ナノ構造体における高速電子移動過程を明らかにする。

高速光電子素子、太陽電池、光触媒への応用が期待。