

S1

## 金属・半導体ナノフォトニクス材料の化学構築, および学理と応用探索

### Chemical synthesis of metal and semiconductor nanophotonics materials and their principles and applications

○須川晃資

\*Kosuke Sugawa

Abstract: Localized surface plasmon resonance peculiar to metal nanostructures can provide strong nanoscale electromagnetic fields for the strong interaction between light and materials. We first succeeded in efficiently enhancing the photoelectric conversion reaction of organic sensitizers owing to the enhancement of photoexcitation efficiency by the strong local fields. Next, we found both plasmonic effects of enhancing and quenching against upconverted emission achieved through complicated photochemical dynamics. Also, we succeeded in observing the strange fluorescence radiation from phosphorescent palladium porphyrin derivative showing the strong spin-orbit coupling. Furthermore, the usability of copper surface plasmon was demonstrated by the occurrence of high photocatalytic activity as well as fluorescence enhancement.

#### 1. 緒言と研究戦略

「21世紀は光の世紀」と言われて久しい。特に情報科学では超高速に大容量の通信を可能にするために光通信が利用されているし、環境科学では無尽蔵な太陽光エネルギーの活用は誰もが知る環境調和技術となっている。先進医療においても放射線・重粒子線・X線など、光を利用する治療技術が席卷しつつある。しかし、太陽電池では、太陽光が紫外～赤外に渡る幅広い波長を有するにも関わらず、紫外・可視光でしか駆動できない。太陽光エネルギーによる水分解反応（水素生成）を担う光触媒反応では、可視光の利用すらままならない。先進医療においても、もっと低エネルギーな光を利用できないと侵襲性を排除できない。我々は光エネルギーを合目的的に利用できているとは言い難いのである。光を存分に利用するには、反応を担う光-物質間の相互作用を極限まで高める必要がある。これまでは上述の課題に対し、光とより相互作用しうる材料の開発に主眼が置かれてきた。一方我々のアプローチは一風異なる。すなわち、材料改質もさることながら、“光エネルギーの制御”技術を高めることによって極限相互作用を実現したい。

ナノサイズの金属で出来たナノフォトニクス材料は、光と共鳴（局在型表面プラズモン共鳴）することによって、ナノスケールの強く凝縮された光電場を発現する。すなわち通常、回折限界の観点から光はその波長よりも小さい空間に集光することができないが、金属ナノ材料はその限界を容易に打破し、ナノサイズの超微小空間に光を集光できるのである。この集光された空間は強い光-物質相互作用を示す可能性がある。我々はより強く集光する金属ナノ材料を探索し、光電場空間内に配置された機能物質が示す現象を追求している。その先には光の自在マネジメント技術と光反応のパラダイムシフト、そして光エネルギーの合目的利用が実現できると信じているのである。

#### 2. 研究の詳細

##### 2-1. 有機色素分子の高効率光電変換反応<sup>[1]</sup>

有機色素分子の光電子励起に端を発する電子移動反応は、有機太陽電池の根本原理である。発表者はまず、この基本反応にナノ光電場がどのように作用するのか調査した。Fig. 1に示すナノスケールの銀周期構造では、微粒子間の微小空間に入射光比約10万倍もの強光電場の発現が計算(有限時間差分法)により見込まれた。この構造をコロイドリソグラフィー技術を利用して作製し、この上にポルフィリン分子の単分子超薄膜を修飾して光電変換素子とした。結果、周期構造がない場合と比べて約230倍もの高い光/電気エネルギー変換効率を示した(Figure 1)。高く、局在光電場によってポルフィリンの光励起効率が格段に高められた結果である。プラズモンによる光マネジメント技術の有効性が実証された。

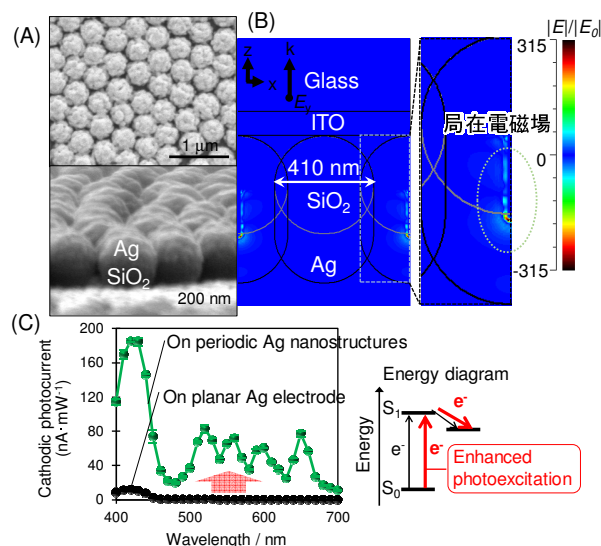


Figure 1. (A) SEM images and (B) electromagnetic field calculation of periodic Ag nanostructures. Photocurrent action spectra of porphyrin with and without the Ag nanostructures and predicted energy diagram.

講演者の所属：物質応用化学科 (Department of Materials and Applied Chemistry)

## 2-2. フォトンアップコンバージョン発光の増幅・消光効果と光化学素過程のパラダイムシフト<sup>[2,3]</sup>

フォトンアップコンバージョンとは、低エネルギー光を高エネルギー光に変換する技術を指し、太陽光デバイスの未利用光問題を解決できる斬新な手段である。特に、2種の光機能分子（増感・発光分子）間のエネルギー移動、三重項対消滅過程を経て実現されるアップコンバージョン（Figure 2(A)）はその過程の複雑さゆえ興味深い一方、変換効率が悪い。発表者らは、この複雑な光過程にプラズモンが及ぼす影響を調査した。まず、3種の異方性銀ナノ粒子（銀ナノプリズム）を化学合成した（Figure 2(B)）。これらのプラズモン波長はそれぞれ増感分子の光励起波長・りん光波長、発光分子の蛍光波長と良く重複していた。光励起波長との重複はアップコンバージョン発光を効果的に増幅させ、増感分子の光励起効率の増幅による結果であると考えられた（Figure 2(C)）。一方、発光分子の蛍光波長との重複においても発光が増幅したが、これは局所光学密度の増幅によって蛍光放射速度が著しく高められた結果であると考えられた（Figure 2(C)）。一方、りん光波長と重複した際には寧ろ大幅な発光減少が確認された。スピン反転を伴うりん光放射過程にも局在光電場が作用し、増感/発光分子間のエネルギー移動が阻害された可能性が高い（Figure 2(C)）。このように複雑な光化学素過程にプラズモンが様々な影響をもたらすことが認められた。

最近では、強いスピナー軌道相互作用に起因して超高速な項間交差速度を示すりん光性パラジウムポルフィリン分子から、蛍光放射が誘起されるなど、通常の光化学素過程の常識を覆す新たな過程を生み出しうることも分かってきた。

## 2-3. マイナー金属種のプラズモニクス特性の調査と応用の模索<sup>[4-6]</sup>

プラズモンの強光電場を利用することによる光-物質間の強相互作用の有効性と不可思議性が分かってきた。一方、大半の研究では、プラズモンを担う金属種として Au, Ag 種のみが活用されてきた。発表者らは他の金属種のプラズモン特性の理解が進んでいないことに注目し、これらを調査することで、各種のプラズモン特性に適した応用（適材適所）が図られるものと期待した。例えば、これまでに弱いナノ光電場のみを発現するとして利用価値が取りざたされてこなかった Cu 種のプラズモン特性を調査した。上述の技術を利用して Cu の周期性ナノ構造を作製し、プラズモン発現波長をチューニングしたところ、600 nm から近赤外域にわたって非常に効率的にプラズモンを励起可能であることが分かった。さらにこの周期構造上に蛍光プローブ分子の単分子超薄膜を修飾したところ、光励起効率の増幅と蛍光放射速度の増大の相乗効果によって約 90 倍もの蛍光の増強が確認された。世界に先駆けて Cu 種のプラズモンの有用性が実証された結果である。さらに最近では、Cu を大気中で自然酸化することによって表面上に一価の酸化銅 (Cu<sub>2</sub>O) 超薄膜（膜厚：4 nm）を生成したところ、低エネルギー近赤外光によっても顕著な光触媒反応を示すことを明らかにした。

謝辞：若手研究 (B) (2回)、基盤研究 (C) に渡る科研費、マツダ助成金、物質デバイス共同研究拠点（以上学外）、理工学部プロジェクト、総合研究、基礎科学研究助成、応用科学研究助成（以上学内）の支援を受けた他、大月教授をはじめ多くの学内外の先生方の多大なご協力を頂きました。この場を借りて感謝申し上げます。

[1] K. Sugawa et al., “Extraordinary enhancement of porphyrin photocurrent utilizing plasmonic silver arrays” *Nanoscale*, **2016**, 8(34), 15467. [2] S. Jin et al., “Precise Control of Localized Surface Plasmon Wavelengths Is Needed for Effective Enhancement of Triplet-Triplet Annihilation-Based Upconversion Emission” *ACS Photon.*, **2018**, 5(12), 5025. [3] N. Takeshima et al., *ACS Nano*, “Plasmonic Silver Nanoprism-Induced Emissive Mode Control between Fluorescence and Phosphorescence of a Phosphorescent Palladium Porphyrin Derivative” accepted. [4] K. Sugawa et al., “Metal-Enhanced Fluorescence Platforms Based on Plasmonic Ordered Copper Arrays: Wavelength Dependence of Quenching and Enhancement Effects” *ACS Nano*, **2013**, 7(11), 9997. [5] K. Sugawa et al., “Efficient Photocurrent Enhancement from Porphyrin Molecules on Plasmonic Copper Arrays: Beneficial Utilization of Copper Nanoantennae on Plasmonic Photoelectric Conversion Systems” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(1), 750. [6] K. Sugawa et al., “Development of Plasmonic Cu<sub>2</sub>O/Cu Composite Arrays as Visible- and Near-Infrared-Light-Driven Plasmonic Photocatalysts” *Langmuir*, **2017**, 33(23), 5685.

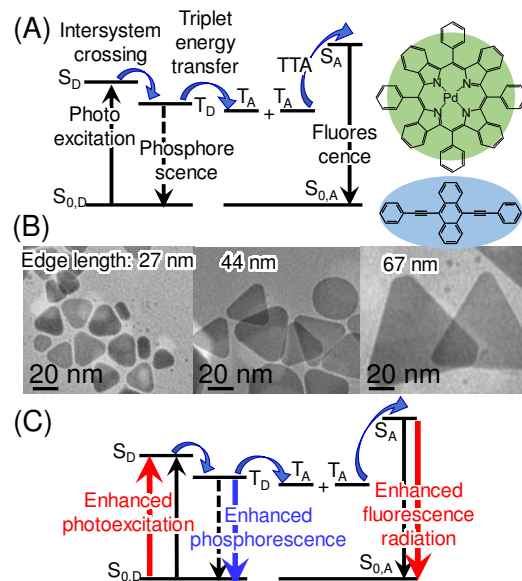


Figure 2. (A) Energy diagram of TTA-UC. (B) TEM images of Ag nanoprisms with various edge lengths. (C) Enhancement and quenching mechanisms of TTA-UC owing to plasmonic local fields.