

# Newsletter

プラズモニック化学研究会

2014 年度 No.1

## CONTENTS

酸化チタン薄膜電極を用いたプラズモン光電変換系の構築  
上野 貢生、三澤 弘明（北海道大学電子科学研究所）

### 【開催案内】

2014 年度総会

第 6 回プラズモニック化学シンポジウム

## 酸化チタン薄膜電極を用いたプラズモン光電変換系の構築

上野 貢生、三澤 弘明 (北海道大学電子科学研究所)

高い太陽光エネルギー変換効率を有する太陽電池や人工光合成系を実現するためには、赤外光を含む幅広い太陽光スペクトルに対応するシステムの構築が不可避である。我々は、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )などの酸化物半導体単結晶基板上に局在表面プラズモン共鳴を示す金属ナノ微粒子を担持し、可視・近赤外光に感度を有する太陽電池や、水を電子源として水素やアンモニアを合成する人工光合成の研究を進めている<sup>1-3</sup>。

一方、光エネルギー変換システムとして社会実装することを考えるとコスト削減を図る必要があり、半導体電極の薄膜化は重要な課題である。また、近赤外波長域のみに感度を有する透明なプラズモン太陽電池を実現する上でも半導体電極の薄膜化は透明度の向上から必要不可欠である。しかし、単純に半導体電極を薄膜化しただけでは、1) 逆電子移動反応を抑制するための十分な空間電荷層が形成できない、2) 薄膜によるファブリペロー干渉によって干渉色が現れる (図 1(a))、などの問題が生ずる可能性がある。我々は、半導体電極の薄膜化によって顕在化すると考えられるこれらの課題に取り組むため、基板界面における単分子層の化学反応に基づいて膜厚を原子レベルで制御することが可能な原子層堆積装置 (ALD) を用い、石英ガラス基板上に  $\text{TiO}_2$  薄膜を成膜し、金ナノ微粒子を担持させて光電気化学測定により  $\text{TiO}_2$  の膜厚が光電変換特性に及ぼす影響について検討を行った。その結果、プラズモン太陽電池の薄膜化に関する重要な知見が得られたので紹介する<sup>4</sup>。

膜厚 30 nm の  $\text{TiO}_2$  電極 (XRD によりアナターゼであることを確認) を用いて図 1(b)に示すように波長 600 nm にプラズモン共鳴スペクトルを有する金ナノ微粒子を担持し<sup>3</sup>、既報の電解質水溶液を用いた 3 電極系の光電気化学測定<sup>1</sup>を行ったところ、光電流は観測されなかった。これは、膜厚が薄いために十分な空間電荷層が形成されないことやシート抵抗が大きいなどのロスが考えられる。なお、金ナノ微粒子の形成には既報のアニール法 (300°C) を用いた<sup>5</sup>。

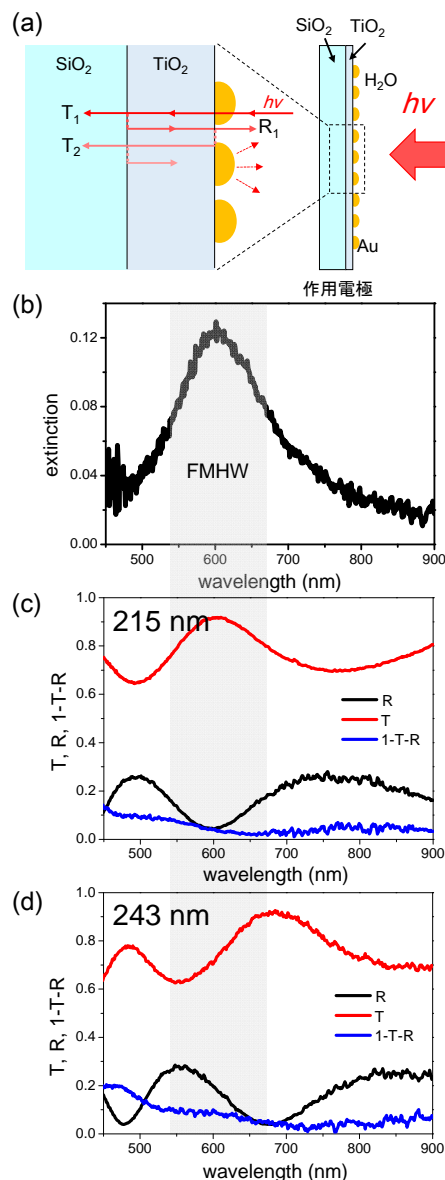


図 1 金ナノ微粒子/酸化チタン電極、およびファブリペロー干渉の略図 (a)、膜厚 30 nm の酸化チタン電極上に担持した金ナノ微粒子のプラズモン共鳴スペクトル (b)、石英ガラス基板上に成膜した酸化チタン薄膜の透過、反射スペクトル、および 1-T-R の波長依存性; 膜厚 215 nm (c)、および膜厚 243 nm (d)

一方、同様に種々の膜厚の  $\text{TiO}_2$  電極を作製し、金ナノ微粒子と相互作用せず薄膜内に入射した光によるファブリペロー干渉が光電変換効率 (IPCE) に与える影響を検討した。以下にその代表例として膜厚 215 nm、および 243 nm の  $\text{TiO}_2$  電極上に金ナノ微粒子を担持し、それらの光学特性と光電変換特性を比較検討した結果について述べる。図 1(c)および(d)に膜厚 215 nm および 243 nm の  $\text{TiO}_2$  薄膜の透過 (T)、反射 (R) スペクトル、および散乱や吸収に由来する 1-T-R の波長依存性を示す。T および R スペクトルにおける揺らぎは、 $\text{TiO}_2$  薄膜内に入射した光が電極裏面で反射し、電極表面の光とのファブリペロー干渉を起こすことに起因すると考えられる。実際、観測された T および R スペクトルの干渉の波長は膜厚に依存し、そのピーク波長は理論計算結果と良く一致することが示された。また、これらの基板に波長 600 nm にプラズモン共鳴を有する金ナノ微粒子を担持した場合、膜厚 215 nm の基板では干渉の波長域がプラズモン共鳴帯とほぼ完全に重なるが、膜厚 243 nm では完全には重なっていないことがわかる (図中のグレーの部分) が局在プラズモン共鳴帯)。さらに、プラズモン共鳴に基づく吸収や散乱が本干渉によって増強されるかを、基板上に金ナノ微粒子を配置した後に測定した(1-T-R)値から、図 1 に示した金ナノ微粒子を配置する前に測定した(1-T-R)値を差し引いた $\Delta(1-T-R)$ 値の波長依存性を比較することにより検討した (図 2(a))。干渉の波長域がプラズモン共鳴帯とほぼ完全に重なった場合には、干渉により入射光が薄膜内に閉じ込められるため、本波長域において干渉を示さない膜厚 30 nm の  $\text{TiO}_2$  電極の $\Delta(1-T-R)$ 値に比べて増大した。一方、干渉の波長域とプラズモン共鳴帯との重なりが悪い場合は、逆に $\Delta(1-T-R)$ 値は減少した。さらに、これらの電極による IPCE のアクションスペクトルを比較すると (図 2(b))、膜厚 215 nm の  $\text{TiO}_2$  電極では干渉の波長がプラズモン共鳴帯とほぼ完全に重なるために、プラズモン共鳴波長域では膜厚 243 nm の  $\text{TiO}_2$  電極に比べて IPCE が増強されることが明らかになった。これらの結果から、プラズモン太陽電池の薄膜化には、膜厚も重要なパラメータの一つであることが示された<sup>4</sup>。

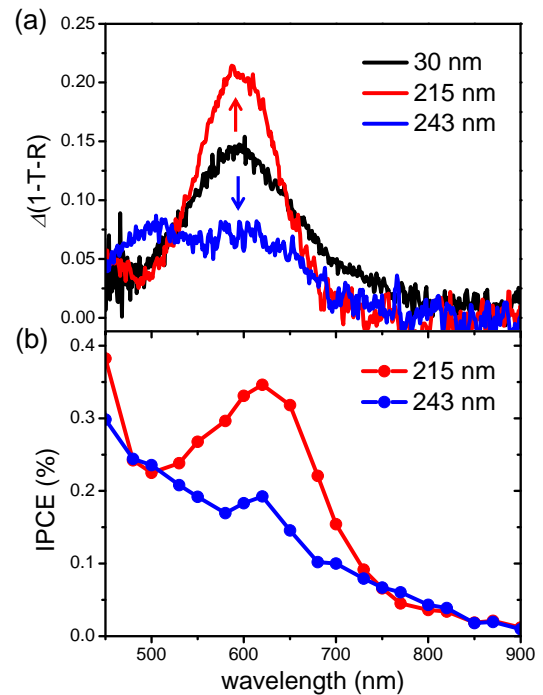


図 2 (a) プラズモン共鳴に基づく吸収や散乱に由来する $\Delta(1-T-R)$ の波長依存性、(b)光電変換効率のアクションスペクトル

#### 参考文献

1. Nishijima, Y.; Ueno, K.; Yokota, Y.; Murakoshi, K.; Misawa, H. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2031-2036.
2. Nishijima, Y.; Ueno, K.; Kotake, Y.; Murakoshi, K.; Inoue, H.; Misawa, H. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1248-1252.
3. Ueno, K.; Misawa, H. *NPG Asia Mater.* **2013**, *5*, e61.
4. Shi, X.; Ueno, K.; Oshikiri, T.; Misawa, H.; *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 24733-24739.
5. Shi, X.; Ueno, K.; Takabayashi, N.; Misawa, H. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 2494-2499.

## 【開催案内】

## ■■■■■ 2014年度プラズモニク化学研究会 総会 ■■■■■

日時：2014年6月20日 11:00-12:00

場所：早稲田大学 55N号館 1階 第二会議室

## ■■■■■ 第6回プラズモニク化学シンポジウム ■■■■■

日時：2014年6月20日 13:00-17:30(予定)

場所：早稲田大学 55N号館 1階 第二会議室

プログラム (4月25日現在)

13:00-13:10 イン트로ダクトリートーク 三澤 弘明 (北海道大学)

13:10-14:00 チュートリアル (講演40分、質疑応答10分)

梶川 浩太郎 氏 (東工大)

「金属ナノ構造体の特異な光学応答とフォトニクスへの応用」

14:00-14:50 研究発表 (講演40分、質疑応答10分)

新留 康郎 氏 (鹿児島大)

「銀シェル金ナノロッドの分光特性制御」

14:50-15:05 休憩

15:05-15:55 研究発表 (講演40分、質疑応答10分)

笹木 敬司 氏 (北大)

「局在プラズモン角運動量制御による光ナノシェーピング」

15:55-16:45 研究発表 (講演40分、質疑応答10分)

尾上 順 氏 (名大)

「新奇エキゾチックナノカーボンの光・電子物性とデバイス応用」

16:45-17:00 休憩

17:00-17:20 総合討論 ―新しい光エネルギー変換に向けて―

17:20- クロージングトーク 鳥本 司 (名古屋大学)

18:00- 懇親会