

博士論文

金属ナノ粒子のプラズモン共鳴による
太陽電池の光電流増強

川脇 徳久

目次

第 1 章 序論	
1-1 緒言	2
1-2 光触媒	4
1-2-1 光触媒反応	
1-2-2 半導体と光吸収	
1-3 次世代太陽電池	8
1-3-1 太陽電池 (Solar cell, SC) の現状	
1-3-2 太陽電池の性能評価	
1-3-3 色素増感太陽電池	
1-3-4 量子ドット太陽電池	
1-3-4-1 単接合セルの理論変換効率を越える量子ドット太陽電池	
1-3-4-2 量子ドットの作製方法	
1-3-4-3 量子ドット増感太陽電池	
1-3-4-4 ショットキー接合およびヘテロ接合量子ドット太陽電池	
1-4 金属ナノ粒子	18
1-4-1 局在表面プラズモン共鳴	
1-4-2 プラズモン誘起電荷分離	
1-4-3 金属ナノ粒子による電場増強効果	
1-5 本研究の目的	27
1-6 参考文献	28
 第 2 章 色素増感光電流の増強 金属ナノ粒子-色素間距離依存性	
2-1 緒言	32
2-2 金ナノ粒子の固定化	33
2-2-1 金属ナノ粒子の各種固定化法	
2-2-2 実験方法	
2-2-3 結果と考察	
2-3 酸化チタン薄膜による被覆	40
2-3-1 Spray Pyrolysis 法による酸化チタン薄膜の作製	
2-3-2 実験方法	
2-3-3 結果と考察	
2-4 酸化チタンへのルテニウム錯体色素の吸着	46
2-4-1 ルテニウム錯体色素	
2-4-2 実験方法	

2-4-3 結果と考察	
2-5 光電気化学測定による評価	48
2-5-1 電気化学測定用セル	
2-5-2 実験方法	
2-5-3 結果と考察	
2-6 有限時間領域差分法による評価	55
2-6-1 有限時間領域差分法	
2-6-2 実験方法	
2-6-3 結果と考察	
2-7 結論	59
2-8 参考文献	59
 第3章 色素増感光電流の増強 金属ナノ粒子サイズ・密度依存性	
3-1 緒言	62
3-2 金ナノ粒子の固定化	62
3-2-1 実験方法	
3-2-2 結果と考察	
3-2-2-1 粒子密度依存性の検討に用いた試料	
3-2-2-2 粒子サイズ依存性の検討に用いた試料	
3-3 酸化チタン薄膜による被覆	66
3-3-1 実験方法	
3-3-2 結果と考察	
3-4 酸化チタンへのルテニウム錯体色素の吸着	67
3-5 光電気化学測定による評価	68
3-5-1 電気化学測定用セル	
3-5-2 実験方法	
3-5-3 結果と考察	
3-5-3-1 粒子密度依存性の検討	
3-5-3-2 粒子サイズ依存性の検討	
3-6 有限時間領域差分法による評価	73
3-6-1 実験方法	
3-6-2 結果と考察	
3-7 結論	76
3-8 参考文献	76

第4章 量子ドット増感光電流の増強

量子ドットサイズ、金属ナノ粒子-量子ドット間距離依存性、金属ナノ粒子形状の効果について

4-1 緒言 78

4-2 金ナノ粒子の固定化 78

4-2-1 実験方法

4-2-2 結果と考察

4-2-2-1 量子ドットサイズ、金属ナノ粒子-量子ドット間距離依存性の検討に用いた試料

4-2-2-2 金属ナノ粒子形状の効果についての検討に用いた試料

4-3 酸化チタンや酸化亜鉛薄膜による被覆 82

4-3-1 実験方法

4-3-2 結果と考察

4-3-2-1 量子ドットサイズ、金属ナノ粒子-量子ドット間距離依存性の検討に用いた試料

4-3-2-2 金属ナノ粒子形状の効果についての検討に用いた試料

4-4 酸化チタンや酸化亜鉛上への量子ドットの析出 85

4-4-1 PbS 量子ドット

4-4-2 実験方法

4-4-3 結果と考察

4-5 光電気化学測定による評価 90

4-5-1 電気化学測定用セル

4-5-2 実験方法

4-5-2-1 量子ドットサイズ、金属ナノ粒子-量子ドット間距離依存性の検討

4-5-2-2 金属ナノ粒子形状の効果についての検討

4-5-3 結果と考察

4-5-3-1 量子ドットサイズ、金属ナノ粒子-量子ドット間距離依存性の検討

4-5-3-2 金属ナノ粒子形状の効果についての検討

4-6 結論 97

4-7 参考文献 98

第5章 銀ナノキューブによる PbS 量子ドット/ZnO ナノワイヤ太陽電池の効率 増強	
5-1 緒言	100
5-2 有限時間領域差分法による評価	100
5-2-1 金属ナノ粒子の吸収・散乱スペクトルと局在電場分布の解析	
5-2-2 実験方法	
5-2-3 結果と考察	
5-3 銀ナノキューブを導入した量子ドット太陽電池の作製	103
5-3-1 PbS 量子ドット/ZnO NW バルクヘテロ接合太陽電池	
5-3-2 実験方法	
5-3-3 結果と考察	
5-3-3-1 銀ナノキューブの導入位置依存性の検討に用いた試料	
5-3-3-2 銀ナノキューブの導入量依存性の検討に用いた試料	
5-4 光電気化学測定による評価	110
5-4-1 電気化学測定用セル	
5-4-2 実験方法	
5-4-2-1 銀ナノキューブの導入位置依存性の検討	
5-4-2-2 銀ナノキューブの導入量依存性の検討	
5-4-3 結果と考察	
5-4-3-1 銀ナノキューブの導入位置依存性の検討	
5-4-3-2 銀ナノキューブの導入量依存性についての検討	
5-5 結論	116
5-6 参考文献	117
第6章 結言	118
発表状況	123
謝辞	126

第 1 章

序論

1-1 緒言

近年、分析技術の進歩によってナノスケールでの構造解析や元素分析、物性評価が可能となったため、様々なナノ材料の研究が盛んとなっている。半導体などのナノ材料は、サイズ減少による量子サイズ効果や原子配列の制御によって、バルクとは異なる物性を示すことが知られており、高強度材料や光電変換材料、光電子集積回路や発光デバイス、バイオセンサー、ドラッグデリバリーシステムなど様々な分野に応用されている。また、サイズが数十から数百 nm の金や銀などの貴金属ナノ粒子は、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) という性質を示す。外部から入射した光と金属中の自由電子が強く相互作用することで、可視光域の光を吸収・散乱し、粒子近傍に強い局在電場 (近接場光) を発生する。そのため、ナノ領域に光の回折限界を超えて光を集める技術として注目を集めてきた。これを利用することで、近接場光顕微鏡や表面増強ラマン散乱、蛍光増強や光触媒活性の増強、太陽電池の光電流の増強などが可能なことが報告されている。

一方で、人口爆発によるエネルギー需要の拡大や、原子力や火力発電の代替エネルギーの必要性から、自然エネルギーを利用した発電が注目されている。特に、実質的に無限のエネルギー源である太陽光を吸収して電気エネルギーとして取り出す太陽光発電は研究競争が激化している。現在、最も普及している結晶シリコン太陽電池の変換効率は理論的な限界に近付きつつあり、より低コストで高効率な次世代太陽電池が求められている。そのため、薄膜シリコン、InGaAs、CIG(CIGS)、CdTe、色素増感、有機薄膜、量子ドット太陽電池など、多岐にわたる太陽電池が精力的に研究され、一部では実用化が進んでいる。

本研究では、安価な化学プロセスによって作製でき、しかしまだ効率改善の余地が大きい色素増感太陽電池や量子ドット太陽電池を対象とし、可視光域や近赤外域で LSPR を示す貴金属ナノ粒子を導入する。金属ナノ粒子由来の LSPR に基づく近接場効果や散乱光により光電流を増強し、高効率な太陽電池を作製するための指針を得ることを目的とした。まず、コスト面で優れた色素増感太陽電池を用いて、その光電流増強効果について検証し、ナノ粒子と色素分子との距離、ナノ粒子間の距離、ナノ粒子のサイズなどのパラメータが、光電流増強にどのように影響するかについて検討を行った。さらに、高効率化が期待される量子ドット増感太陽電池への応用を試み、量子ドットサイズと LSPR による光電流増強の関係性について明らかにした。それらの知見を活かして、高い耐久性と効率が期待される全固体コロイド量子ドット太陽電池において、金属ナノ粒子の導入による光電変換効率の向上を検討した。

本章では、まず、光電気化学の基礎である光触媒反応について説明する。その後、太

陽電池の現状について述べ、本研究で取り扱う色素増感太陽電池や量子ドット太陽電池について説明する。さらに、金属ナノ粒子のプラズモン共鳴に関する原理とそれらを複合した材料の応用について、近年の研究を報告する。最後に、本研究の目的について言及する。

1-2 光触媒

1-2-1 光触媒反応

光触媒とは、光を照射することにより励起された電子と正孔が電荷分離し、それらによって化学反応を起こすような物質を指す。近年では、環境汚染物質の分解や防汚を目的とし、広く実用化されている。

光触媒の始まりは、1960年代後半に本多—藤嶋効果^[1]が発見されたことであつた。本多—藤嶋効果とは、水を含む電解質中で酸化チタン(TiO_2)電極に紫外光を照射すると、 TiO_2 の価電子帯の電子(e^-)が光励起され、生成した正孔(h^+)が水を酸化して酸素を発生し(式 1-1)、伝導帯に励起された電子が対極側に移動して水を還元することで水素を発生する(式 1-2)現象のことである。その反応を図 1-1 に示す。

本多-藤嶋効果は、光触媒のみならず、人工光合成、水素製造など、様々な分野での応用が可能であり、光電気化学の発展の基礎となっている。

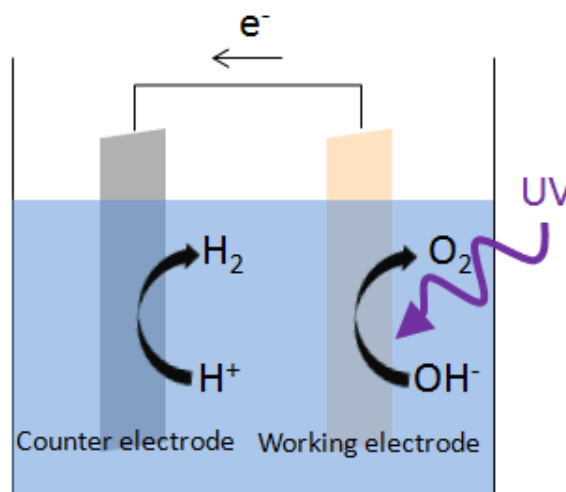


図 1-1 本多—藤嶋効果

1-2-2 半導体と光吸収

紫外光照射によって光触媒能を示す TiO_2 は、比較的広いバンドギャップを持つ半導体である。結晶中における電子の状態密度は波動関数によって表され、電子波長と原子間隔の大きさによってブラッグ反射と同様の原理に基づいて電子の存在できないバンドギャップ(禁制帯)が形成される。そのため、このバンドギャップの大小によって物

質が吸収できる光の波長が決まる。

一般に、絶縁体や半導体は電子伝導性など物理的性質に大きな違いがあり、室温における電気抵抗が 10^{-2} から $10^9 \Omega$ までを半導体と呼び、それ以上の電気抵抗を持つものを絶縁体と呼ぶ。

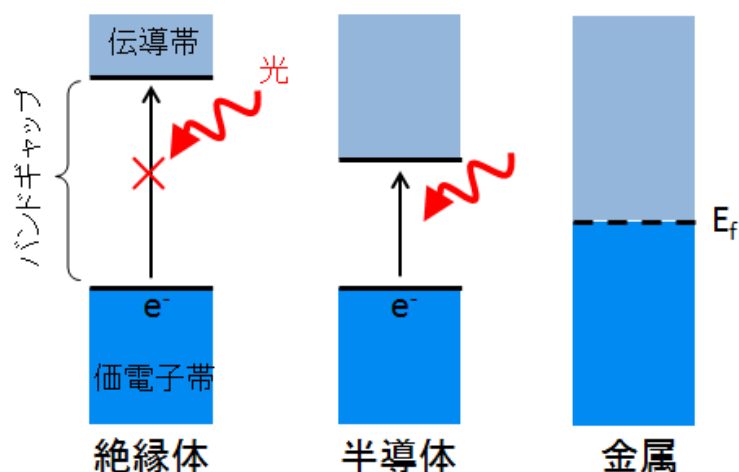


図 1-2 絶縁体・半導体・金属のエネルギー準位

各物質のエネルギー準位は図 1-2 のように示され、異なる光吸収特性、電子伝導性を示す。金属はバンドギャップを持たず、電子が充満した領域の上端をフェルミ準位と呼ぶのに対し、絶縁体は広いバンドギャップを持ち、フェルミ準位が禁制帯の中に位置する。それらの中間的な性質を持つ半導体には、真性半導体と、真性半導体に不純物をドーピングすることで電気伝導性を向上させた n、p 型半導体が存在する。

例えば、ダイヤモンド構造を有する四価の Si (シリコン) や Ge (ゲルマニウム) は近接した原子同士と結合した際に、四つの共有結合を作る。たとえば、ここに五価の P (リン) や As (ヒ素) などの不純物となるような原子を、四価の原子の一部と置き換えて導入すると、五価の原子は周囲の結晶構造を壊さないように、同様に四つの共有結合を作るため、価電子が 1 つ余剰になる。この余剰な電子は図 1-3a に示すように伝導帯準位よりもやや低い位置にドナー準位と呼ばれる、電子が入った準位を形成する。この電子は室温の熱などにより容易に伝導帯へと励起される。すなわち五価の原子から離れて自由に動くことで、電気伝導に寄与するようになる。負 (negative) の電荷を持つ電子をキャリアとするため、このような半導体を n 型半導体と呼ぶ。

また、たとえば三価の B (ホウ素)、Al (アルミニウム)、Ga (ガリウム) などを四価の原子の中にドーピングすると、三価の原子は三つの共有結合を作るが、電子を一つ受

け取れば四つの共有結合を作れるので、これがアクセプター準位として、価電子帯よりやや高い位置に形成される。価電子帯の電子は、同様に熱などによって容易にアクセプター準位へと励起が生じ、価電子帯にホール（正孔）を生じる（図 1-3b）。こうしてホールは、三価の原子から離れて自由に動けるようになり、やはり電気伝導に寄与する。これは、正（positive）の電荷を持つホールをキャリアとするため、p 型半導体と呼ぶ。TiO₂は酸素欠陥を不純物としてドナー準位を形成する n 型半導体である。

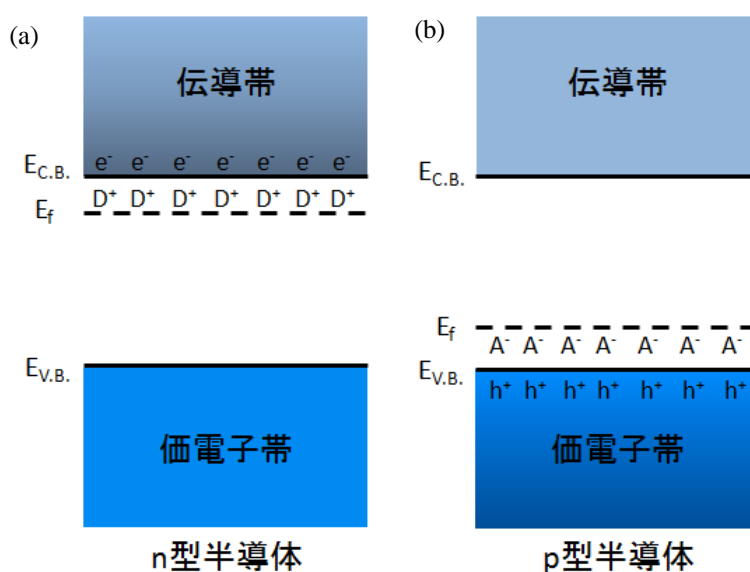


図 1-3 (a) n 型・(b) p 型半導体のエネルギー準位

半導体にはそのバンドギャップの大きさから、(式 1-3) のように利用できる光の波長が決まる。

$$\lambda = \frac{hc}{\varepsilon_p} \quad (\text{式 1-3})$$

【 h : プランク定数($= 6.626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$)、 c : 光速($= 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$)、 λ : 波長(nm)、 ε_p : 光子当りのエネルギー(eV)】

ここで、光化学で用いられる一般的な半導体のバンドエネルギー準位^[2]を図 1-4 に示す。TiO₂は、水素発生 の 電 位 0 V vs. NHE(標準水素電極電位)よりも負の電位に伝導帯 (Conduction Band, CB) を持っており、酸素発生 の 電 位 +1.23 V vs. NHE よりも正の電位に価電子帯 (Valence Band, VB) を持つ。そのため、本多-藤嶋効果により、光によ

る水の電気分解が可能である。0 V vs. NHE よりも負の電位に CB を持ち、+1.23 V vs. NHE よりも正の電位に VB を持つ半導体は他にも存在し、ZnO や CdS は精力的に研究が続けられている。しかし、ZnO は酸に弱く、CdS は生物に有害な Cd (カドミウム) が含まれることから、実用化された光触媒のほとんどに TiO₂ が用いられている。

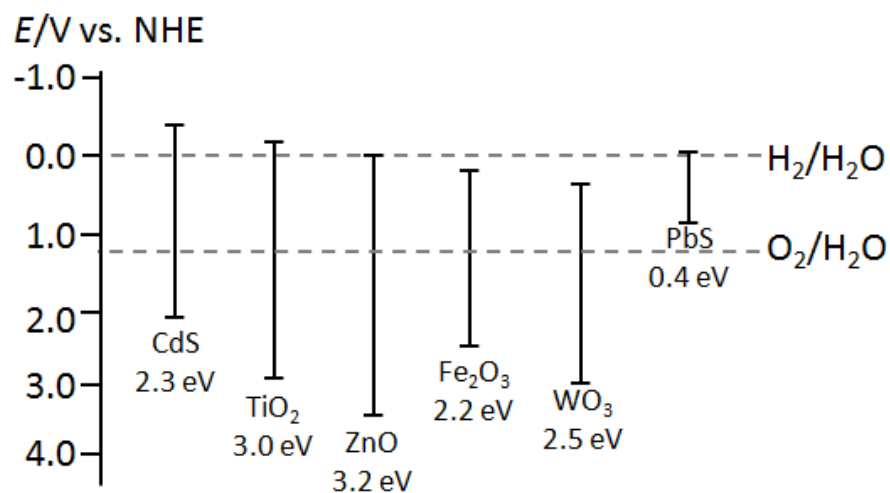


図 1-4 代表的な半導体のエネルギー準位

1-3 次世代太陽電池

1-3-1 太陽電池 (Solar cell, SC) の現状

世界市場における太陽光発電による電力供給は 2000 年では 1 GW 程度であったが、2013 年には 136 GW に達している^[3]。しかし、これらは世界全体の電力消費量の 1% にも満たない。しかし、世界の電力需要の拡大も伴って、2030 年には太陽光を用いた発電量は 1845 GW に達すると予想している^[3]。このような大きな成長が期待される太陽電池市場で、現在出回っている太陽電池はほとんどが結晶 Si (シリコン) 太陽電池と呼ばれるものである。この太陽電池はエネルギー変換効率が 20% 弱と比較的高い値を示すが、純度の高い Si の精製などが必要であるため、高価であることが課題となっており、2014 年現在の日本における発電コストはおよそ 23 円/kWh とされている^[4]。そのため、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構は、2050 年までに「変換効率 40% 超」かつ「汎用電力料金並み (7 円/kWh) の発電コスト」を達成するとの目標を掲げている。薄膜 Si や CIGS 太陽電池などは既に販売が始まっている。薄膜 Si 太陽電池は結晶 Si 太陽電池より変換効率は劣るが、プラズマ CVD 法などを用いることで容易に量産ができる。また、CIGS 太陽電池は主成分に Cu (銅)、In (インジウム)、Ga (ガリウム)、Se (セレン) などを用いた太陽電池で、変換効率は現行の Si 結晶太陽電池と同等の 20% 弱となっており、薄層化による低コスト化が期待されている。

一方で、Si、薄膜 Si、CIGS 太陽電池などの第一世代太陽電池に対して、色素増感太陽電池や有機薄膜太陽電池などは、第二世代太陽電池といわれている。これらの太陽電池は、ロールトゥロールの印刷技術を用いて低コストで大量に作製でき、フレキシブル化できるため曲面への利用も可能であり、近い将来の実用化が期待されている。これまでは変換効率が低いことが大きな課題であったが、2014 年にハロゲン化メチルアンモニウムとハロゲン化鉛を用いた有機-無機ハイブリッドのペロブスカイト太陽電池において、変換効率 16.2% が達成され、注目を集めている^[5]。

また、第三世代太陽電池と呼ばれる量子ドット太陽電池は、単接合太陽電池の理論変換効率を越える高効率太陽電池が作製できるとされ、研究が急速に進んでいる。

1-3-2 太陽電池の性能評価

太陽電池の性能評価の一つに、エネルギー変換効率がある。照射した光のエネルギーをどれだけ電気エネルギーに変換できるかを示す指標となる。これは、太陽光のスペクトルに似せた光源 (擬似太陽光) 照射下における、電流-電圧曲線 ($J-V$ カーブ) における最大出力点から (式 1-4) と (式 1-5) を用いて求める (図 1-5)。太陽電池内部の直列抵抗

がゼロで並列抵抗が無限大の、理想状態の電流・電圧特性 (J - V 特性) のとき、フィルファクター (FF) は 1 となる。

$$FF = (J_{max} V_{max}) / (J_{sc} V_{oc}) \quad (\text{式 1-4})$$

$$\eta = J_{sc} V_{oc} FF / Q \quad (\text{式 1-5})$$

【 J_{sc} : 短絡光電流密度(mA cm^{-2})、 V_{oc} : 開放光電圧(V)、 J_{max} : 最大出力点における光電流密度(mA cm^{-2})、 V_{max} : 最大出力点における光電圧(V)、 η : 光電変換効率(%)、 Q : 入射光強度(mW cm^{-2})】

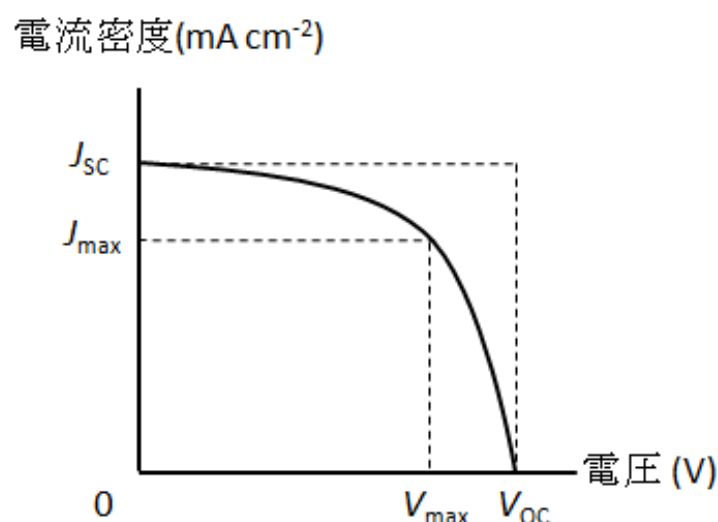


図 1-5 太陽電池における短絡光電流密度・開放光電圧と最大出力点の関係

また、入射した光子の電子への変換効率（外部量子収率）を IPCE (Incident Photon to Current Conversion Efficiency) または EQE (External Quantum Efficiency)、吸収した光子に対する電子への変換効率（内部量子収率）を APCE (Absorbed Photon to Current Conversion Efficiency) または IQE (Internal Quantum Efficiency) と呼ぶ。結晶 Si 太陽電池は EQE が 80~100% に達するものもあり、高い吸収・光電変換特性を持つ。実際に製品化する太陽電池はこれらの光電変換特性の他、高温高湿・長期熱劣化・結露凍結・温度サイクル・燃焼試験などによっても評価される。

太陽電池のエネルギー変換効率に最も大きく影響するのは、光吸収率と、電子・ホール電荷分離効率である。半導体はそのバンドギャップよりも大きなエネルギーに相当する波長の光を吸収することができる。太陽光は様々な波長の光が混在しているため、

バンドギャップが小さな材料ほど光を多く吸収し、大きな光電流が得られる。しかし、電流と電圧はトレードオフの関係にあるため、バンドギャップが小さな材料を使うと、 J_{sc} は向上するが、 V_{oc} が低下してしまう。そのため、単接合太陽電池のエネルギー変換効率の理論値は、太陽光スペクトルの形状を考慮した Shockley-Queisser 限界が提唱されており^[6]、約 33%が上限であり(集光時 41%)、その際の最適なバンドギャップは約 1.1 eV であるといわれている。実際に現在、単接合セルで報告されている最高のエネルギー変換効率は 25%^[7]であり、理論的な効率の限界に近付いている。さらにそれらの変換効率を上回る方法として、様々な波長の光を吸収できるような、タンデム型太陽電池の作製が検討されている。例えば、吸収する波長が異なる 3 つの材料を組み合わせた 3 接合型の GaAs 太陽電池では、変換効率 36%が達成されている^[8]。しかし、電極に必要な部品や材料も増えるため、コストが高くなるというデメリットがある。

1-3-4 色素増感太陽電池

色素増感太陽電池は、主に酸化物半導体と色素を組み合わせることで、紫外から可視光の広い範囲で光吸収を行い、光エネルギーを電気エネルギーとして取り出す太陽電池である。低コストで作製できることや、光量が少ない曇りの日や室内で発電効率が優れているといった利点がある。

TiO_2 のような半導体上に適切な色素が存在すると、半導体の光吸収がない波長域でも、色素固有の吸収波長において光応答を生じることがある。これは分光増感現象と呼ばれ、半導体電極と色素間で電荷の分離が生じることで、色素増感太陽電池として働く。その構造は、半導体作用極、対極、および電解質溶液から構成され、半導体電極の感光波長をより広い範囲で得るために、色素を電解液に溶解させたり、電解液に不溶な色素を半導体表面に塗布して用いる。しかし、開発当初の光電変換効率は 1%程度であり、実用的ではなかった^[9]。その後、1991 年にグレッツェルによって光の吸収や電荷分離の効率を高める工夫が行われた。多孔質 TiO_2 膜に多量のルテニウム錯体色素 N3 を吸着させることで、光電変換効率 7.1%を達成し、色素増感太陽電池は大きな注目を集めるようになった^[10]。

現在、研究されている色素増感太陽電池の多くは、多孔質 n 型半導体に有機色素を吸着させており、次のような原理に基づく。図 1-6 に示すように、 TiO_2 に吸着した色素は、光を吸収し、電子が HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) から LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) へ励起される(k1)。その電子が TiO_2 の伝導帯へ移動し(k2)、外部回路を流れることで電流が得られる。同時に、色素の HOMO へは

電解質溶液のドナーから電子が供給され(k3)、酸化されたドナーは外部回路を流れた電子によって還元されて反応は完了する。

色素の LUMO から TiO_2 伝導帯への電子注入は fs-ps オーダーで起きていることがわかっており、励起された電子の TiO_2 への注入効率は 100% 近い。しかし、 TiO_2 の伝導帯へ注入された電子が酸化されたドナー(k4)や色素の HOMO(k5)へ移動してしまう逆電子移動によって変換効率の低下が生じる。光励起と電子移動によって分離した電子とホールとの再結合は、外部に取り出す電子の量を減少させるため、光電流・光電圧低下の原因の一つとなっている。

また、電子拡散長 (Electron diffusion length) よりも TiO_2 膜を厚くしてしまうと、電子がそれ以上の距離を移動できないため、変換効率の低下を招く。電子拡散効率と電子寿命から求められる電子拡散長はおよそ数 μm であるため、多孔質 TiO_2 膜の厚さも数 μm 程度で光電変換効率のピークとなり、それ以上は膜厚を増やしても内部抵抗率の上昇や逆電子移動が多くなることで変換効率は低下する^[11]。

変換効率は TiO_2 多孔質膜と Zn ポルフィリン色素を組み合わせ、Co(II/III)酸化還元対を用いたセルで、最大 12.3% が達成されている^[12]。

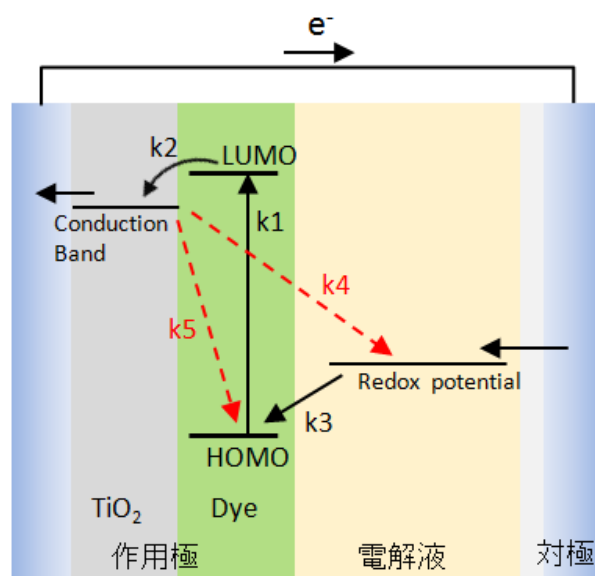


図 1-6 色素増感太陽電池の電子移動過程

1-3-4 量子ドット太陽電池

半導体をナノメートルサイズの粒子にすると、バルクの素材とは異なる特異な性質を示すようになる。特に、量子サイズ効果を示すような大きさのものを量子ドットと呼ぶ^[13]。粒子サイズが励起子のボーア半径より小さくなると（約 10 nm 以下）、電子準位

が減少してバンドギャップが広がり、より短波長の光を吸収するようになる（図 1-7）^[14]。量子ドットの大きさを制御することで、吸収端を近赤外領域に持つものから、可視・紫外領域に持つものまで、同一材料で作製することが可能となる。そのため、吸収端波長の異なる量子ドットを用いたセルを積み重ねてタンデム化し、太陽光のスペクトルに合わせて広い波長域の光を有効に利用することができる^[15]。色素分子に比べると、モル吸光係数が高いことや、熱や光に対する安定性が比較的高いことなども利点である。そのため、レーザーやバイオマーカーなどへの応用も注目されている。

また、量子ドットを用いた太陽電池は、中間バンドの形成やホットキャリア生成、多励起子生成現象などによって、従来の単接合（非タンデム型）太陽電池の理論変換効率を上回ることが期待されている。そのため、第一世代太陽電池と呼ばれるシリコン太陽電池、第二世代と呼ばれる色素増感型や有機薄膜型などの低コスト太陽電池に次ぐ、第三世代太陽電池として注目を集めている。

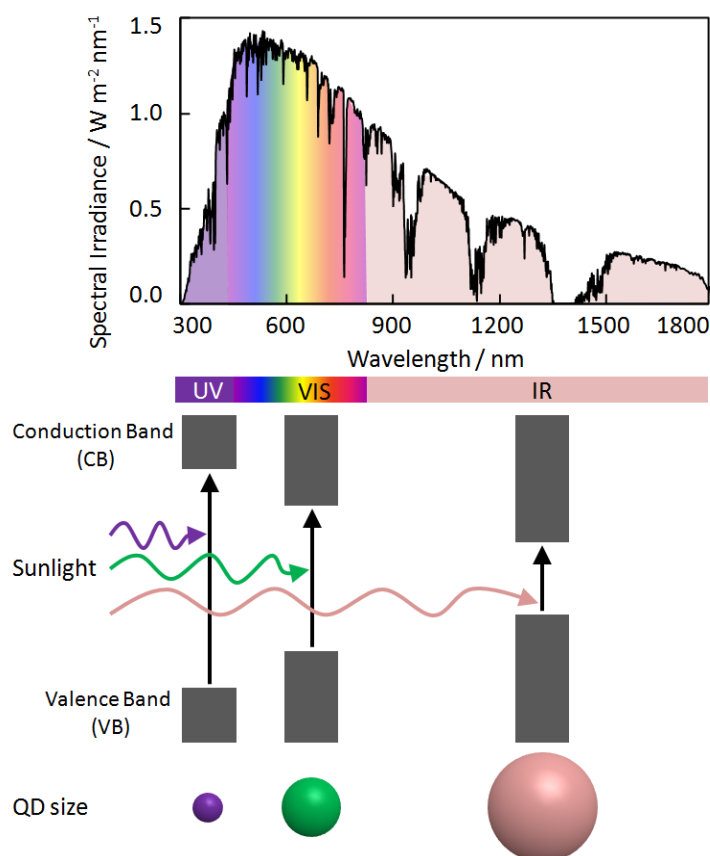


図 1-7 量子サイズ効果と太陽スペクトルの概念図。量子ドットのサイズを変えるだけで、吸収波長を制御し、太陽光スペクトル^[16]に合わせることができる。

1-3-4-1 単接合セルの理論変換効率を越える量子ドット太陽電池

量子ドット太陽電池が注目される理由の一つは、その理論変換効率の高さである。単接合セルのエネルギー変換効率は、上述の通り、約 33%(集光時 41%)が上限だと言われている。しかし量子ドット太陽電池では、中間バンドの形成やホットキャリア生成、多励起子生成現象などによって、この限界を上回ることが期待されている。

(1) 中間バンド方式

半導体は材料によって伝導帯と価電子帯の位置が決定されるが、量子ドットでは、そのサイズによってそれらの位置を変えられる。さらには、量子ドット同士を規則的に配列することで、禁制帯中に新たなバンド(中間バンド)を形成できる(図 1-8a)。孤立した量子ドットは、伝導帯下端と価電子帯上端とのエネルギー差(バンドギャップエネルギー)以上のエネルギーを持った光しか吸収できないが、中間バンドが形成されれば、伝導帯・中間バンド間や中間バンド・価電子帯間に相当するエネルギーの光も吸収し、利用できるようになる。そのため、通常では吸収できなかった光を、電圧を保ちながら光電変換に利用できる。1997 年に、中間バンド型量子ドット太陽電池の理論変換効率は 47% (集光下 63%)、と報告され^[17]、大きな注目を集めた。さらに、中間バンドを 4 つ形成すれば、理論変換効率は 75% (集光時)になると報告されている^[18]。実際に作製された中間バンド型量子ドット太陽電池の最高変換効率は 18.7%である^[19]。多くの中間バンド量子ドット太陽電池では、GaAs などの半導体基板結晶に InAs などの異種半導体量子ドットを S-K (Stranski-Krastanov) 成長(後述)させる。しかし、基板結晶の格子定数によって量子ドットの成長が決まるため、量子ドットを均質に成長させることが難しく、それが変換効率向上の妨げとなっている。リソグラフィー法により作製することもできる。

(2) ホットキャリア方式

量子ドット中でのキャリアのエネルギー緩和は、バルクの半導体よりも遅くなる。それを利用して、熱緩和が生じる前の電子や正孔(ホットキャリア)を取りだせば、バンドギャップから期待されるよりも高い電圧を得ることができるとされる(図 1-8b)。実際に、PbSe 量子ドットと TiO₂を組み合わせた系でホットキャリアによる電子注入が観測されている^[20]。このような原理によっても通常の理論変換効率を上回ることが期待され、理論変換効率は 65% (集光下 85%)と言われている^[20]。

(3) 多励起子生成方式

多励起子生成 (multiple exciton generation, MEG) は、バンドギャップの 2 倍以上のエネルギーを持つ光子を吸収して励起された電子が、緩和される際のエネルギーを別の電子に与えて励起する現象である (図 1-8c)。一つの光子で複数の電子が励起されるため、外部量子効率が 100%を越える太陽電池が報告されている^[21-22]。同様の現象はバルクのシリコンに 7 eV (180 nm) の光を照射した際に報告されているが^[23]、量子ドットではバルクに比べて高い確率で MEG が生じる。量子ドット増感太陽電池やヘテロジャンクション型量子ドット太陽電池などで多励起子生成が報告されており、PbSe 量子ドットと ZnO を用いたセルで変換効率 4.5%が得られている^[24]。理論変換効率は 45% (集光下 85%) といわれる^[23]。

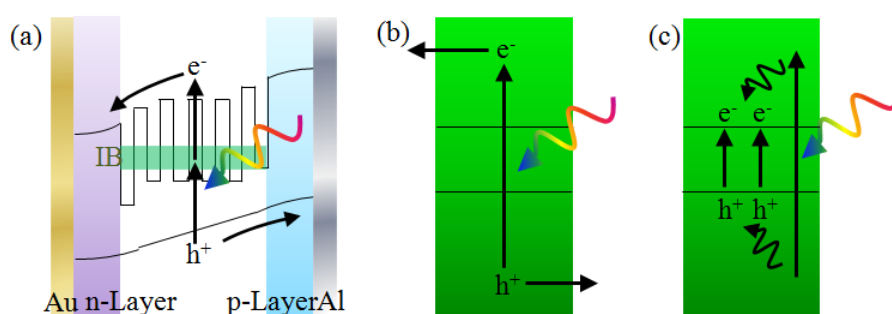


図 1-8 理論変換効率を越える、量子ドット太陽電池の原理。(a) 中間バンド (b)ホットキャリア (c)多励起子生成方式

1-3-4-2 量子ドットの作製方法

量子ドットの代表的な作製方法として、コロイド合成法や CBD (chemical bath deposition) 法がある。また、量子ドットの周期構造を作製するにはリソグラフィ法や S-K 成長法がある。

(1) コロイド合成法

量子ドットの前駆体となる陽イオンと陰イオン (PbS 量子ドットなら Pb^{2+} と S^{2-}) のほかに、保護剤となる有機分子を混合することで、溶液に分散したコロイド状量子ドットを合成する方法で、比較的サイズの揃ったものを大量に合成できる。電荷を持つ保護剤により覆うことで、量子ドットどうしの静電的な反発により凝集を防いでいる。この保護剤層が電子のやり取りを阻害する場合は、これを取り除く必要がある。

(2) CBD 法

量子ドットの前駆体となる陽イオンを含む溶液と陰イオンを含む溶液に、電極などの基板を交互に浸漬することで、基板上に吸着したイオン同士から量子ドットを成長させる。特に、ディップコーティングやスピンコーティングと組み合わせた方法を SILAR (successive ionic layer adsorption and reaction) 法と呼ぶ。浸漬回数を増やすと量子ドットが大きくなるが、面積あたりの粒子数も変化する。しかし、コロイド合成法と異なり保護剤層がないため、電子のやり取りには有利である。

コロイド合成法や CBD 法などの液相法は、浸漬法や塗布法、スプレー法などを適用できるため、有機系太陽電池と同様に大面積でフレキシブルなセルをロールトゥロールで大量・安価に作製できると考えられる。なお、可視域や近赤外域で光増感剤として働くこれらの量子ドットには CdS、CdSe、PbS、PbSe などがある。カドミウムや鉛などの有毒な素材を用いることも多い。こうした問題の少ない AgInS₂ や Cu₃SbS₄、CuInS₂ などの量子ドットも開発されている^[25-27]。

(3) リソグラフィ法

量子ドットが縦や横に周期的に並ぶ構造を作製できる。まず、量子ドットの前になる半導体薄膜やその積層体を作製する。これにフォトリソレジストを被覆し、電子線リソグラフィで微細孔をあけ、さらに金属薄膜を蒸着した後にレジストを除去すれば、微細孔のあったところに微細な金属が残る。これにイオンエッチングを施すと、金属マスクの下部分が量子ドットとして残される。同一サイズの量子ドットを縦および横方向に周期的に作製できるが、コストや時間がかかるため、大面積の作製には向かない。

(4) S-K 成長法

結晶基板上に異なる結晶構造の量子ドットを自己形成させる方法であり、格子定数の不整合により周期的な成長が起こる。しかし、基板結晶と量子ドットの種類が限られ、インジウムやガリウムといったレアメタルを使用することが多い。

1-3-4-3 量子ドット増感太陽電池

量子ドット増感太陽電池は、色素増感太陽電池の色素に代わる光増感剤として量子ドットを用いた太陽電池で、塗布プロセスなどにより作製できる。透明電極上にナノポー

ラスな、 TiO_2 や酸化亜鉛などの n 型ワイドバンドギャップ半導体を載せ、これに量子ドットを担持する（図 1-9a）。この電極を対極と向かい合わせ、その間に酸化還元対を含む電解質を充填する。励起された量子ドットの電子が n 型半導体の伝導帯へと注入され、同時に電解質中の電子ドナーから量子ドットへ電子が供給されることで電流が得られる（図 1-10a）。

コロイド合成法や CBD 法によって合成した量子ドットが利用される。電解液中に加える酸化還元対としては、一般の色素増感太陽電池ではヨウ素／ヨウ化物イオンがよく用いられるが、カルコゲナイト系量子ドットを分解してしまう。そのため、多硫化物や固体の正孔輸送材が用いられる^[28]。多硫化物を用いる場合には、対極材料として Cu_2S などが有用だと報告されている。

量子ドット増感太陽電池は、比較的簡便・安価に作製できるのが特徴であり、毒性の低い $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ コアシェル型量子ドットを Cu_2S 対極と組み合わせたセルで 6.7% のエネルギー変換効率が達成されている^[29]。

1-3-4-4 ショットキー接合およびヘテロ接合量子ドット太陽電池

コロイド合成した p 型半導体量子ドット (CQD) からなる層を ITO 透明電極と金属電極とではさみ、金属とはショットキー接合となるようにすると、接合部でバンドが曲がり、そこで電荷分離が生じる。これをショットキー型 CQD 太陽電池と呼ぶ。2011 年に ITO/PEDOT/PbSe QD/Al という構造のセルにおいて 4.6% のエネルギー変換効率が得られている^[30]。

一方で、透明電極上に TiO_2 や ZnO などの緻密な n 型ワイドバンドギャップ半導体層を形成し、その上にコロイド合成した p 型半導体量子ドットを敷き詰め、これに金属対極を取り付けて作製したものを、ヘテロジャンクション型 CQD 太陽電池と呼ぶ（図 1-9b）。こうして p - n 接合が形成され、バンドの曲りが生じるため、量子ドットの光吸収により生じた励起電子は n 型半導体の方へ、正孔はその逆方向へと運ばれて電荷分離が起こる（図 1-10b）。量子ドットを用いると、塗布やスピンコーティングなどの簡便な方法で p 型半導体層を形成できるほか、バルク状半導体に比べて電子の励起寿命が長くなるという利点もある^[31]。これらの太陽電池には、 PbS 、 PbSe などの量子ドットがよく用いられる。量子ドット層は、光吸収層であるとともに、正孔輸送層でもある。特に、 PbS や PbSe はバルク素材としても優れた正孔輸送特性を持つ。量子ドット層においては、量子ドット間でキャリアのホッピング伝導が効率的に生じる必要がある。コロイド合成された量子ドットの表面には保護剤層があり、これが厚すぎると、ホッピング

伝導が生じにくくなる。また、伝導帯と価電子帯の間に準位が存在すると、励起電子と正孔の再結合が起きやすくなる。以上のことを考慮して、量子ドット表面の保護剤を 1-mercaptopropionic acid (MPA)、1,2-ethanedithiol (EDT)、ハロゲン化物イオンなどに置換することで変換効率が劇的に向上することがわかった^[32]。

さらに、対極と量子ドット層間に、大きな電子親和力を持つ MoO_3 や V_2O_5 などを挟むことでオーミック接合が生じ、正孔を円滑に輸送できる。サイズの異なる量子ドットを積むことで電位勾配を大きくし、n 型半導体層への電子輸送を促進する量子ファネル型セルも提案されている^[33]。

n 型半導体層においては、 TiO_2 や酸化亜鉛をポーラス構造やナノワイヤ構造にしてキャリアの拡散距離を短くし、励起子の再結合を防ぐことで、効率を高めることも可能である^[34]。ヘテロジャンクション型量子ドット太陽電池では、 TiO_2 膜上に PbS 量子ドットを積層し、置換する保護剤を途中で変えることで量子ドットの電位勾配を変化させた構造のセルにおいて、8.55%のエネルギー変換効率が得られている^[35]。

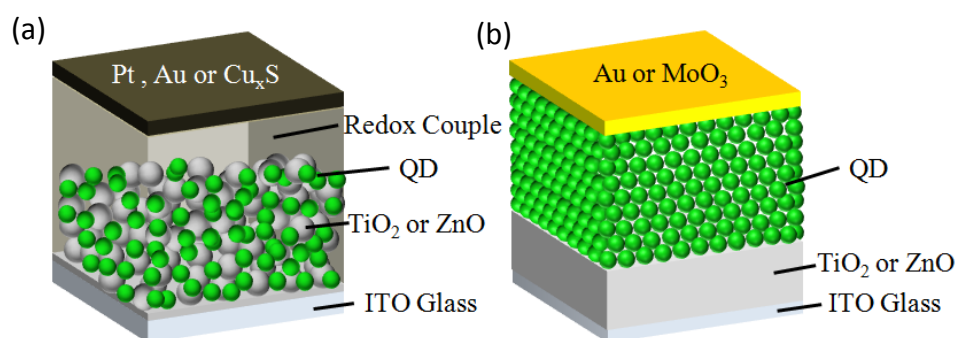


図 1-9 量子ドット太陽電池の構造。(a)増感型、(b)ヘテロ接合型

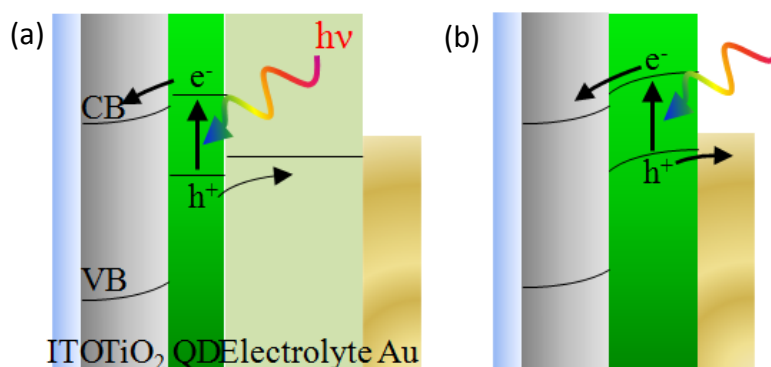


図 1-10 量子ドット太陽電池の原理。(a)増感型、(b)ヘテロ接合型

1-4 金属ナノ粒子

1-4-1 局在表面プラズモン共鳴

バルクの金属は光沢を示し、光を反射する性質を持つ。これは、カチオン化した金属元素が自由電子によって囲まれることで、金属結合を構成しているためである。金属中の電子は自由に動ける状態で存在していることから、一種のプラズマとなっており、光の入射を妨げている。しかし、特定条件下では光などの外部電場によって、金属中の自由電子が集団的な振動を起こすことがある。この現象をプラズモンと呼ぶ。金や銀などの金属はバンド間遷移の影響により、可視域よりも長波長側で負の誘電率を持ち、空気や水などの正の誘電率を持つ物質との界面において表面プラズモンを生じる。そのため、プラズモン共鳴波長の光を吸収、または散乱し、青、赤、黄など、鮮やかな発色を示す。さらに、粒子近傍に局在化した強い振動電場（近接場光）を発生する。

このような特殊な光学特性から、表面プラズモンの応用は多岐に渡り、特に化学、生物、材料化学の分野で、次のように用いられてきた。

(1) 局在電場による、分光測定の高感度化や、太陽電池の光電流や発光素子の発光強度の増強

応用例： 表面増強ラマン分光、蛍光測定、発光素子、太陽電池

(2) プラズモン共鳴波長が周囲の屈折率に敏感であることや、可視・近赤外域での強い光吸収と光散乱による、物質検出センサーや分子認識への利用

応用例： 分子認識、高感度センサー、ナノプローブ

(3) 光を波長より小さい領域に局在させることによる、ナノサイズの光学応用

応用例： ナノ導波路、ナノ光回路、変調光素子、スーパーレンズ、光学迷彩、微小レーザー

特に、金属ナノ粒子において生じる表面プラズモンは、局在表面プラズモン共鳴（LSPR）と呼ばれ、一般的な伝搬光によって誘起が可能なため、その応用の幅が広がっている。

金属ナノ粒子の吸収断面積は金属球半径の3乗に比例し、散乱断面積は6乗に比例する。そのため、粒子サイズが大きくなるほど吸収、散乱ともに大きくなり、ある程度の粒径があれば、非常に強い散乱光によって暗視野顕微鏡による単一ナノ粒子の光学観察

することも可能である。また、球表面での局在電場強度は球表面から遠くなるほど減衰し、およそ粒径ほどの広さを持つ。

局在プラズモン共鳴波長や、その光吸収・散乱強度は、粒子の大きさや形状（異方性や表面凹凸）、周囲の誘電率、粒子間距離などによっても大きく変化する。一般的には粒子のサイズ、異方性、表面の凹凸、周囲の屈折率が増大するほど、また粒子間距離が減少するほど、共鳴波長は長波長にシフトする。

1-4-2 プラズモン誘起電荷分離

当研究室では、金、銀、銅などの金属ナノ粒子と TiO_2 や ZnO などの n 型ワイドギャップ半導体を組み合わせることで、光電変換や光触媒に応用できることを見出した^[36-37]。金属ナノ粒子は前述のように LSPR によって光を吸収する。このとき TiO_2 のような n 型半導体が接触していることによって、金属ナノ粒子の電子が半導体の伝導帯へと注入され(図 1-11a)^[37]、金属ナノ粒子の吸収に対応した光電流が得られる(図 1-11b)。これはプラズモン誘起電荷分離と呼ばれ、金属と半導体のみで構成される光電変換セルにも応用できる。

電子の注入は、外部光電効果や熱電子注入などによると考えられる。ほかにも、プラズモン共鳴に基づく局在電場によって金属ナノ粒子の sp バンドから d バンドへのバンド間遷移（あるいは、ナノ粒子や TiO_2 の表面準位が関わっていることも考えられる）などが励起され、その励起電子が半導体の伝導帯に注入されているという可能性もある。後者の場合には、1-4-3 で後述する LSPR による増強効果と関連が深いことになる。したがって、プラズモン誘起電荷分離の機構について調べることは、後述する LSPR による電場増強効果の機構について検討する上でも、重要な知見を与えると期待される。

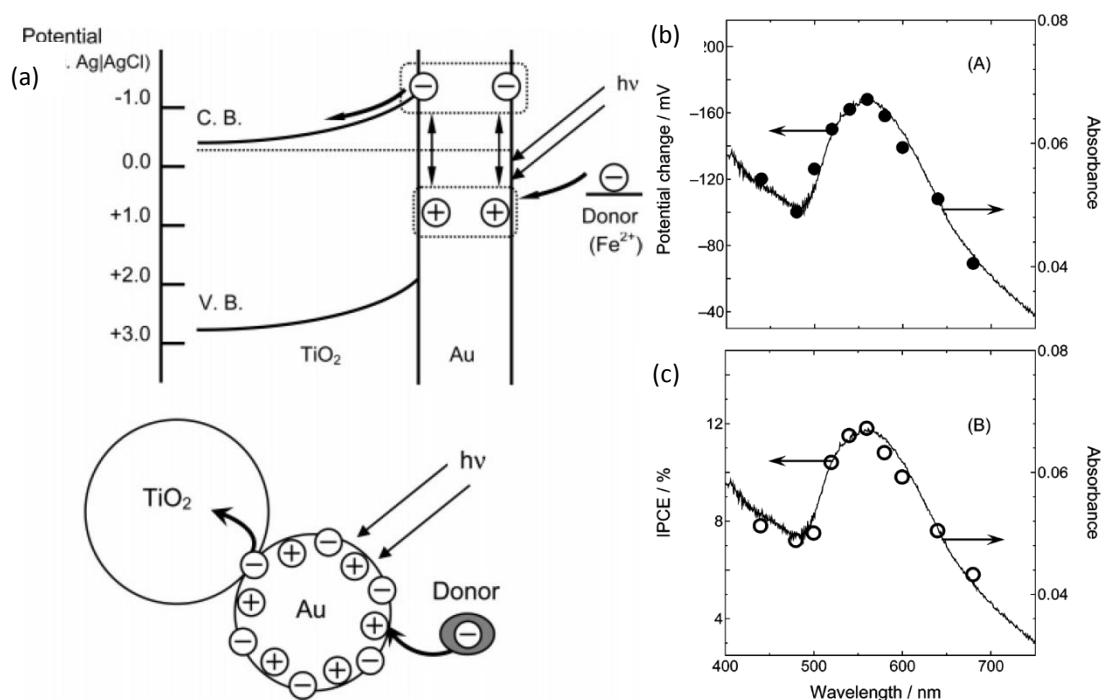


図 1-11 プラズモン誘起電荷分離の(a)機構と(b)光電圧(b)電流の照射光波長依存性^[37]。金ナノ粒子から酸化チタンに電子が注入されることで、金ナノ粒子の LSPR に基づく光吸収と同じ形状の光電流・電圧スペクトルが得られる。

Reprinted with permission from Ref. 37. Copyright 2005 American Chemical Society.

その後、ロッド状の銀ナノ粒子 (Ag NR) を TiO₂ 上に析出させ得た系において、その反応性に局在電場が強く関与することがわかった^[38]。Ag NR は、可視光や近赤外光の照射によってプラズモン誘起電荷分離が生じることで、電子が TiO₂ に引き抜かれて銀イオンとなって溶解する。この電子と銀イオンは粒子近傍で再結合し、新たな、小さな粒子が析出する(図 1-12a)。Ag NR では、偏光照射を行うと、その短軸を励起した場合と、長軸を励起した場合とで、異なる場所で電場の局在化が起こる。この局在化が起こる場所で、Ag NR の溶解や銀ナノ粒子の再析出が起き易いことがわかった(図 1-12b, c)。つまり、局在電場によって電荷分離が誘起または促進されていると考えられる。

球状銀ナノ粒子を TiO₂ に載せた系においても、電場が局在化している部位において、プラズモン誘起電荷分離に伴う銀の酸化溶解が起きやすいことが示唆されている^[39]。さらに、金ナノ粒子 (Au NP) - TiO₂ 系においても同様に、ナノ粒子表面の局在電場が影響していることが示唆されている^[39]。このことから、プラズモン誘起電荷分離は LSPR の局在電場と深い関係があると考えられる。

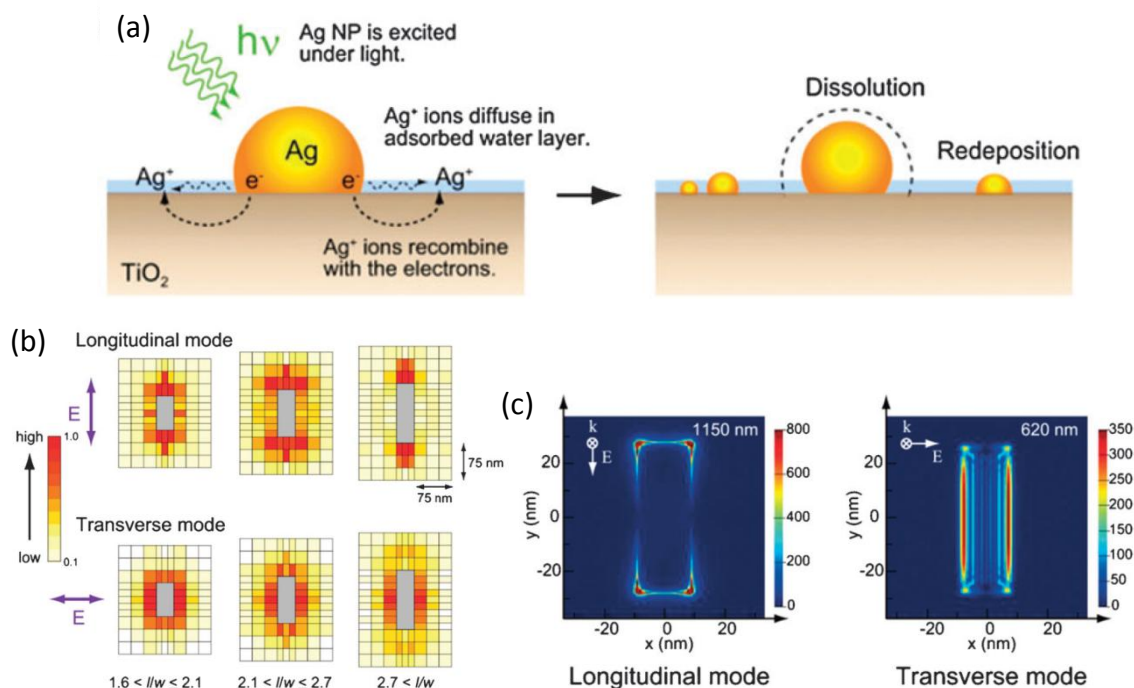


図 1-12 Ag NR -TiO₂系における(a) Ag NR の酸化溶解・再析出プロセス、(b)再析出粒子のマッピング、(c)粒子近傍の局在電場強度(計算結果)^[38]。

Reproduced from Ref. 38 with permission from The Royal Society of Chemistry

1-4-3 金属ナノ粒子による電場増強効果

本研究では、貴金属ナノ粒子のプラズモン共鳴により、色素増感半導体や半導体量子ドットを利用した光電流などの増強を試みる。本節ではこうしたプラズモン増強過程について述べる。

金属ナノ粒子の、局在表面プラズモン共鳴によって生じた電子の偏りは、粒子近傍に局在電場を生じる。この局在電場によって蛍光・ラマン散乱の強度を増強できることが報告されている。蛍光とは、光照射を受けた物質の電子が励起状態から基底状態へ戻る際にエネルギーを特定の波長の光として発することを指す。これを応用して、分析対象を蛍光分子で標識することで生体内での検出に用いることができる。この蛍光色素を金ナノ粒子と結合させると、局在表面プラズモン共鳴によって蛍光強度が大幅に増強される場合がある。

Novotny ら^[40]は金ナノ粒子を用いて蛍光色素の蛍光強度を増強しており、その結果、直径 20・100 nm の範囲では金属ナノ粒子のサイズが大きいほど電場の広がりが大きいため、高い蛍光増強が得られたとしている(図 1-13)。これは、局在電場の広がりが大きき粒子ほど、遠くの色素分子まで量子収率を向上することができるためである。また、

色素とナノ粒子の距離が **5 nm** 程度で最も高い増強を示した。粒子近傍に近いほど、プラズモン共鳴による強い電場によって増強されるが、**5 nm** よりも近い距離では、色素から金属ナノ粒子へのエネルギー移動に基づくクエンチングによって蛍光強度が下がってしまう。近距離に配置された分子-金属の双極子同士が相互作用することによって、分子の励起エネルギーが金属ナノ粒子に移動してしまうためである。これはフェルスター共鳴エネルギー移動と呼ばれ、両者の距離の 6 乗に反比例してエネルギー移動速度が変化する。さらに、吸収スペクトルと蛍光スペクトルの重なりが大きいほどエネルギー移動も起き易くなるとされる。

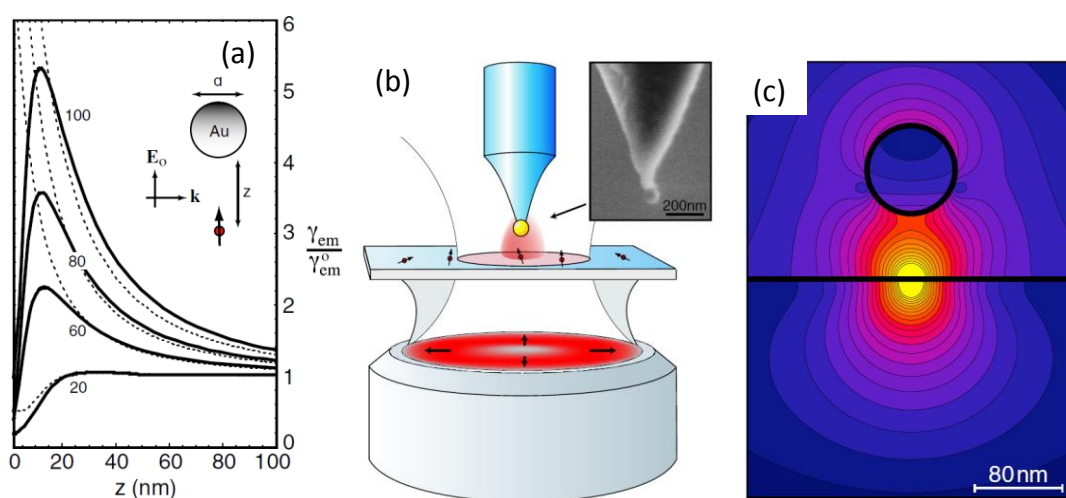


図 1-13 (a) 蛍光強度の金ナノ粒子-色素間距離と粒子サイズに対する依存性 (シミュレーション結果)、(b)測定手法、(c)先端部分での局在電場分布^[40]

Reprinted with permission from [Pascal Anger, Palash Bharadwaj, and Lukas Novotny, Physical Review Letters, 96, 113002, 2006.] Copyright (2006) by the American Physical Society.

また、ラマン散乱とは、光照射を受けた物質が、その分子特有の振動や回転によって入射した光の波長とは異なる波長の光を放出する現象である。表面をナノスケールで細かくした貴金属表面に分子を吸着させると、金属-分子間の電荷移動による振動の増強や、プラズモン共鳴に基づく局在電場による光吸収の増強が生じる。そのため、単分子膜程度の薄さでも分子のラマン散乱が検出可能となった。これが表面増強ラマン散乱 (SERS) である^[41]。

Wen ら^[42]は銀のアイランド状薄膜を用いてルテニウム錯体色素-TiO₂ 系の色素増感太陽電池における光電流の増強を行っており、局在電場によって色素-TiO₂ 系の色素増感光電流が増強されることを見出した(図 1-14)。(1)銀の触媒効果による反応の促進や(2)銀アイランド粒子のプラズモンによる TiO₂ 表面準位または色素の吸収の増強、(3)銀からの内部光電効果による光電流の向上などを、その理由として挙げている。得られた、光電流増強の波長依存性が銀のプラズモン共鳴の光吸収波長と比較的に近いことから、銀のプラズモン共鳴に基づく電場によって光電流が増強された可能性が高いと考えられる。

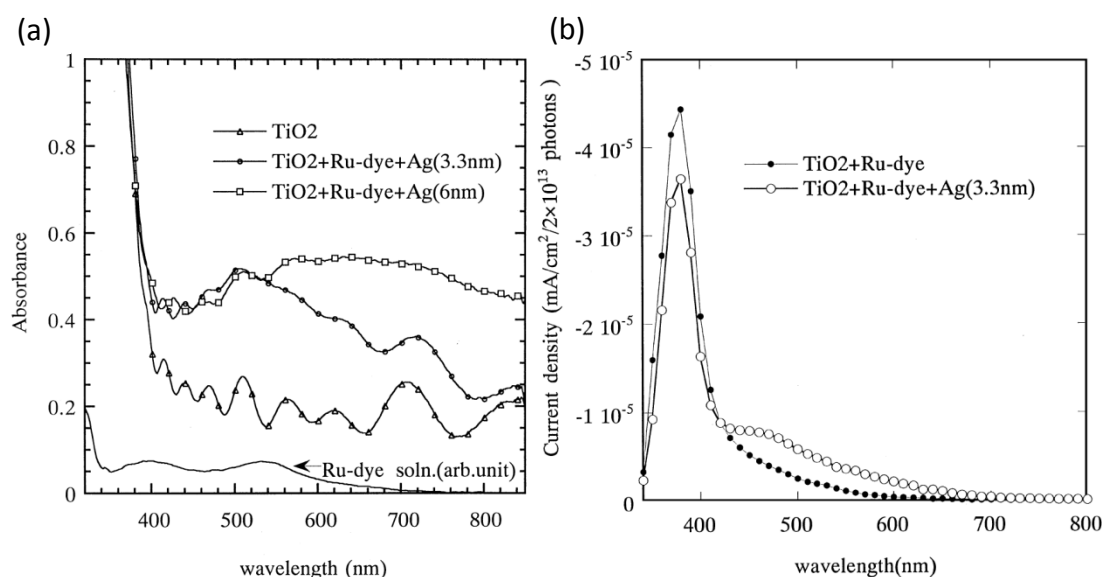


図 1-14 Wen らの銀ナノアイランド粒子の導入に伴う電極の(a)光吸収の増大と(b)光電流の増強^[42]。

Reprinted from Effects of silver particles on the photovoltaic properties of dye-sensitized TiO₂ thin films, 61, C Wen, K Ishikawa, M Kishima, K Yamada, Solar Energy Materials and Solar Cells / Fig.1 and 3, 339-351, Copyright (2000), with permission from Elsevier.

さらに、Hupp ら^[43]は銀ナノ粒子を担持した基板に Atomic Layer Deposition (ALD) 法を用いて TiO₂ 被覆を行った基板にルテニウム錯体色素 N3 を吸着させることで、色素増感光電流の増強を行った(図 1-15)。この際、色素-ナノ粒子間の距離の効果について言及している。色素-ナノ粒子の間に挟んだ TiO₂ 膜には膜厚 2 - 4.9 nm でアモルファス、6.5 - 8 nm でアナターゼが用いられた。Hupp らの報告では TiO₂ 膜厚が薄いほど、高い色素増感光電流増強係数が得られており(図 1-15c)、最大で 6 倍となっている。

この時、 TiO_2 膜厚、つまり色素-ナノ粒子間の距離に増強係数が依存するということから、金属ナノ粒子近傍の局在電場が色素増感光電流増強に大きく寄与していることが報告された。

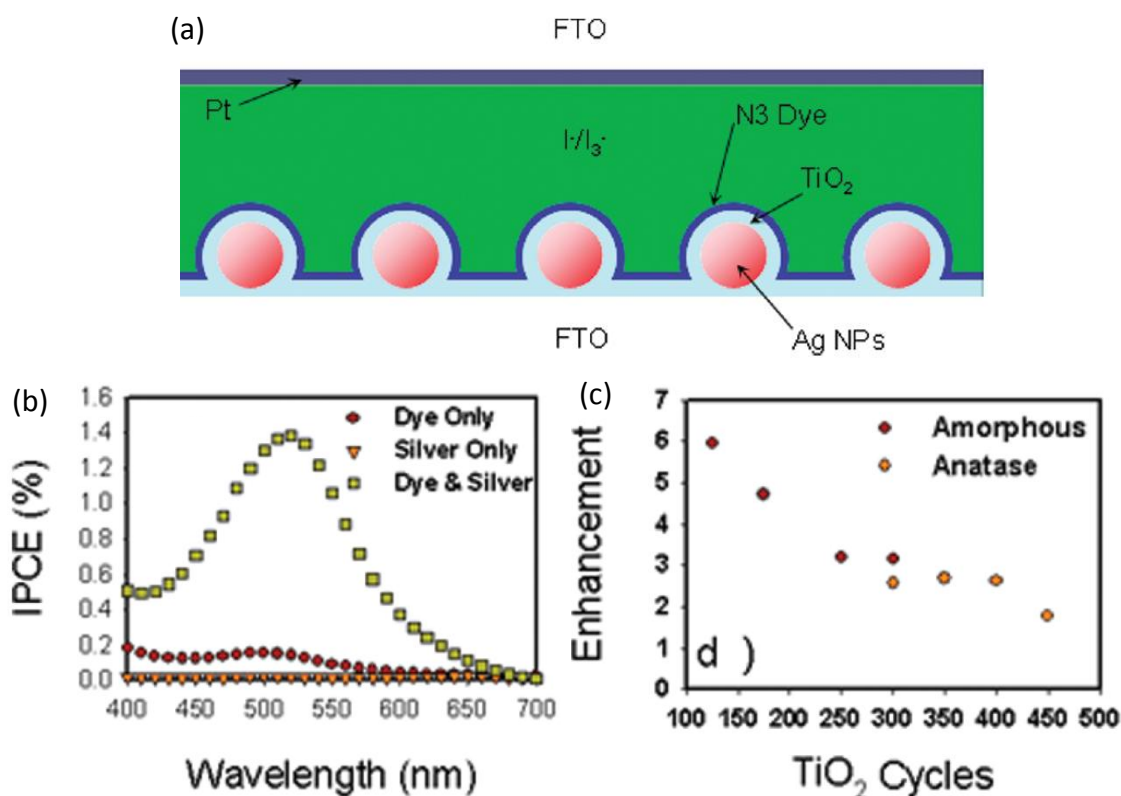


図 1-15 Hupp らの(a)FTO/Ag NP/ TiO_2 /N3 dye 構造の電極、(b) TiO_2 /N3、Ag NP/ TiO_2 、Ag NP/ TiO_2 /N3 電極が示す光電流の作用スペクトル、(c)光電流増強係数の TiO_2 膜厚依存性。 TiO_2 膜は、125 cycles で膜厚 2.0 nm に相当する^[42]。

Reprinted with permission from Ref. 42. Copyright 2009 American Chemical Society.

それに対し、Snaith ら^[44]は金ナノ粒子をシリカコートすることでコアシェル構造を作製し、 TiO_2 ペーストと混合して基板に担持、焼成することで、従来型のナノポーラス TiO_2 膜への金属ナノ粒子の導入を可能とした(図 1-16)。この電極を用いることで色素増感光電流が増強された。この際シェルの厚さを 3 - 8 nm に変化させても、増強係数に大きな変化はなかったとしており、用いた金属ナノ粒子の種類やサイズ、電極の構造によって LSPR に基づく光電流増強の寄与も異なる可能性がある。

以上のような金属ナノ粒子を用いた光電流の増強は近年数多く報告されており、その原理解明や効率改善が望まれている。

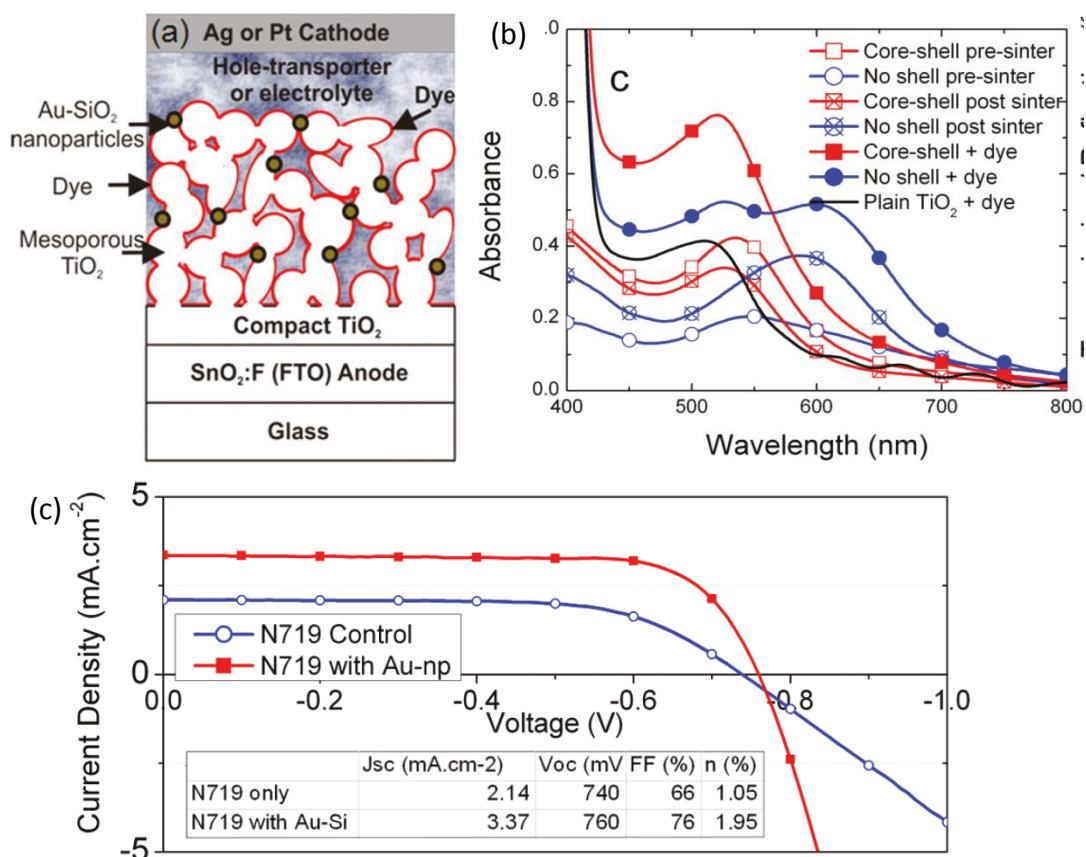


図 1-16 Snaith らの(a)FTO/多孔質 TiO_2 Au@SiO_2 NP/N719 Dye 構造の電極、(b) Au@SiO_2 NP の導入前後の電極が示す光吸収スペクトル、(c) Au@SiO_2 NP を導入した基板としていない基板の擬似太陽光照射下での $J-V$ カーブ^[44]。

Reprinted with permission from Ref. 44. Copyright 2011 American Chemical Society.

また、ナノ粒子を用いることで、LSPR 以外の効果によって効率の向上が生じる場合もある。金属ナノ粒子- TiO_2 材料においても、光触媒作用が金属ナノ粒子によって向上するという報告がある。

Bard らは白金などの貴金属を助触媒として TiO_2 へ添加することで、水素の発生効率を向上させた^[45]。これは、白金がプロトン還元触媒として励起電子による還元反応を促進させる効果と、 TiO_2 の励起電子を受け取って電荷分離を促進させる効果による。局在表面プラズモン共鳴に基づく電場増強効果によって光触媒活性を向上できるとする

報告もあるが、プラズモン共鳴に基づく光吸収スペクトルと光触媒活性の波長依存性（作用スペクトル）との比較が行われておらず、また粒子からの距離依存性も明らかでないため、その寄与は明確ではない^[46]。

一方で、ナノサイズの金属粒子を TiO_2 などの半導体電極上に固定化することで、光触媒能ではなく一般の触媒能が向上することも報告されている。例えば金はバルクでは触媒活性が低いですが、ナノ粒子として TiO_2 などに担持すると触媒効果を持つことが知られている^[47]。

これらのことから、研究対象としている現象が **LSPR** による増強効果か否かを知るためには、その作用スペクトルや、粒子からの距離に対する依存性を知ることが重要であることがわかる。

1-5 本研究の目的

1-4-3 で述べたように、LSPR による太陽電池の特性向上が注目されている。とくに、本研究を行った 2010 年からの 5 年間に於いて、そうした研究の数は劇的に増加した。にもかかわらず、その現象の詳細についての系統的な研究は、ほとんど行われていない。そうした詳細な、系統的な研究を行えば、LSPR による特性向上について、より明確な指針が得られると期待される。また、1-4-2 で述べたプラズモン誘起電荷分離の機構に関わる知見も得られる可能性がある。これらのことを踏まえ、本研究では、以下の 3 つを目的とする。

1 つ目は、LSPR による色素増感光電流の増強効果について、より詳細な知見を得ることである。光電流増強に対して、金属ナノ粒子の局在電場が強く影響していると考えられるが、その増強効果の、金属ナノ粒子－色素間距離、粒子サイズ、粒子密度に対する依存性を系統的に検証し、その原理に関する知見を得るとともに、より高い増強効果を達成するための指針を得ることを目的とする。

2 つ目は、半導体のナノ粒子である量子ドットを用いた太陽電池に適用し、その詳細について調べることである。分子やバルク半導体と金属ナノ粒子の相互作用については、これまでも数多く報告例があるが、量子サイズ効果を示すような半導体と金属ナノ粒子の相互作用については、研究例が少ない。量子ドットは次世代太陽電池材料としても大きな注目を集めており、LSPR によって量子ドット太陽電池の効率を更に向上させるための知見を得ることは、重要性が高い。とくに、色素分子の場合と異なり、量子ドットのサイズは金属ナノ粒子のサイズに比べて無視できるほど小さくはない。量子ドットのサイズに対する増強効果の依存性について系統的に調べることも、重要である。

ここまでは、LSPR による増強効果の基本的な挙動を調べるために、光電変換効率の低い系を利用して、最大どれだけの増強効果が得られるかについて調べる。しかし、実用的な、あるいは実用に近いレベルの太陽電池では、光吸収率も 100% に近く、そのため、金属ナノ粒子の導入によって、かえって効率を低下させてしまう可能性も少なくない。そこで 3 つ目として、すでに高い効率を示す量子ドット太陽電池を、LSPR による増強効果によってさらに高効率化するための条件探索を目的とした。

1-6 参考文献

- [1] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, 238, 37.
- [2] M. Gratzel, *Nature* **2001**, 414, 338.
- [3] A. Jager-Waldau, *Int. J. Photoenergy* **2012**, 2012.
- [4] H. Katsumata, T. Ihara, F. Tatekura, *the 24th. IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, **1994**, 2240.
- [5] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, S. I. Seok, *Nat. Mater.* **2014**, 13, 897.
- [6] W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **1961**, 32, 510.
- [7] M. A. Green, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2009**, 17.
- [8] T. Takamoto, T. Agui, A. Yoshida, K. Nakaido, H. Juso, K. Sasaki, K. Nakamura, H. Yamaguchi, T. Kodama, H. Washio, M. Imazumi, M. Takahashi, *35 IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, 2010.
- [9] H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, T. Amamiya, *Nature* **1976**, 261, 402.
- [10] B. O'Regan, M. Gratzel, *Nature* **1991**, 353, 737.
- [11] G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1819.
- [12] A. Yella, H. W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W. Diau, C. Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel, *Science* **2011**, 334, 629.
- [13] M. A. Reed, J. N. Randall, R. J. Aggarwal, R. J. Matyi, T. M. Moore, A. E. Wetsel, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 60, 535.
- [14] S. Rühle, M. Shalom, A. Zaban, *ChemPhysChem* **2010**, 11, 2290.
- [15] E. H. Sargent, *Nat. Photonics* **2012**, 6, 133.
- [16] ASTM G 173–03, *ASTM International*, DOI:10.1520/G0173-03R12.
- [17] A. Luque, A. Martí, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 5014.
- [18] T. Nozawa, Y. Arakawa, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 98.
- [19] K. Tanabe, D. Guimard, D. Bordel, Y. Arakawa, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 100.
- [20] W. A. Tisdale, K. J. Williams, B. A. Timp, D. J. Norris, E. S. Aydil, X.-Y. Zhu, *Science* **2010**, 328, 1543.
- [21] J. B. Sambur, T. Novet, B. A. Parkinson, *Science* **2010**, 330, 63.
- [22] M. C. Beard, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 1282.
- [23] M. C. Hanna, A. J. Nozik, *J. Appl. Phys.* **2006**, 100, 074510.
- [24] O. E. Semonin, J. M. Luther, S. Choi, H. Y. Chen, J. Gao, A. J. Nozik, M. C. Beard, *Science* **2011**, 334, 1530.

- [25] T. Torimoto, T. Adachi, K.-i. Okazaki, M. Sakuraoka, T. Shibayama, B. Ohtani, A. Kudo, S. Kuwabata, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12388.
- [26] J. van Embden, Y. Tachibana, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 11466.
- [27] M. G. Panthani, V. Akhavan, B. Goodfellow, J. P. Schmidtke, L. Dunn, A. Dodabalapur, P. F. Barbara, B. A. Korgel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16770.
- [28] G. Hodes, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17778.
- [29] Z. Pan, I. Mora-Seró, Q. Shen, H. Zhang, Y. Li, K. Zhao, J. Wang, X. Zhong, J. Bisquert, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9203.
- [30] W. Ma, S. L. Swisher, T. Ewers, J. Engel, V. E. Ferry, H. A. Atwater, A. P. Alivisatos, *ACS nano* **2011**, *5*, 8140.
- [31] L. A. Padilha, J. T. Stewart, R. L. Sandberg, W. K. Bae, W. K. Koh, J. M. Pietryga, V. I. Klimov, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1261.
- [32] J. Tang, K. W. Kemp, S. Hoogland, K. S. Jeong, H. Liu, L. Levina, M. Furukawa, X. Wang, R. Debnath, D. Cha, K. W. Chou, A. Fischer, A. Amassian, J. B. Asbury, E. H. Sargent, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 765.
- [33] A. Kongkanand, K. Tvrđy, K. Takechi, M. Kuno, P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4007.
- [34] H. Wang, T. Kubo, J. Nakazaki, T. Kinoshita, H. Segawa, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2455.
- [35] C. H. Chuang, P. R. Brown, V. Bulovic, M. G. Bawendi, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 796.
- [36] Y. Tian, T. Tatsuma, *Chem. Commun.* **2004**, 1810.
- [37] Y. Tian, T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7632.
- [38] E. Kazuma, N. Sakai, T. Tatsuma, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5777.
- [39] I. Tanabe, T. Tatsuma, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5418.
- [40] P. Anger, P. Bharadwaj, L. Novotny, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*.
- [41] V. Joseph, A. Matschulat, J. Polte, S. Rolf, F. Emmerling, J. Kneipp, *J. Raman Spectrosc.* **2011**, *42*, 1736.
- [42] C. Wen, K. Ishikawa, M. Kishima, K. Yamada, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *61*, 339.
- [43] S. D. Standridge, G. C. Schatz, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8407.
- [44] M. D. Brown, T. Suteewong, R. S. Kumar, V. D'Innocenzo, A. Petrozza, M. M. Lee, U. Wiesner, H. J. Snaith, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 438.
- [45] B. Kraeutler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4317.
- [46] K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida, T.

Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1676.

[47] A. T. Bell, *Science* **2003**, *299*, 1688.

第 2 章

色素増感光電流の増強 金属ナノ粒子-色素間距離依存性

2-1 緒言

第1章で述べたように、貴金属ナノ粒子の光吸収と局在電場を利用して、色素増感太陽電池の光電流を増強できると報告されている。本研究では、用いるナノ粒子の大きさや、粒子と色素分子の間の距離、粒子形状、粒子間距離、粒子の金属種などの、プラズモン共鳴特性に関わる様々な因子を変化させる。それらの因子と光電流の増強度との相関を調べることで、電極構造の最適化と、増強機構の解明を試みる。

本章では、まずITO被覆ガラス基板（以下、ITOガラスと呼ぶ）の表面へ金ナノ粒子を固定化し、Spray Pyrolysis法によって緻密な酸化チタン薄膜で被覆した後、色素を吸着させることで、金ナノ粒子担持色素増感太陽電池用の光電極を作製した。

その光電極の光電流作用スペクトルと吸収スペクトルを比較することで、光電流の増強に対する金ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴の寄与について検証した。さらに、光照射によって生じた電気化学応答を測定し、金ナノ粒子の有無による光電流、光電圧の変化について検討した。また、金ナノ粒子の局在電場の強度は粒子からの距離に強く依存する。そのため、色素・ナノ粒子間距離を、間に挟んだ酸化チタン膜厚によって制御し、約40 nmから3 nmの範囲で、光電流増強との相関性を調べた。

近年の計算容量や速度の増大に伴い、シミュレーションによってナノ領域の電場分布を算出することが容易となった。そこで、プラズモン共鳴波長や局在電場強度とその分布をシミュレーションによって算出し、実験系で得られた結果と比較することで、より詳細な議論を行った。

2-2 金ナノ粒子の固定化

2-2-1 金属ナノ粒子の各種固定化法

可視光領域に光吸収を持つ貴金属ナノ粒子の中でも金ナノ粒子は比較的高い化学的・熱的安定性と生体安全性を持つ^[1]。そのため、固体表面に存在する物質の同定や、生体内における化学物質の濃度マッピングなどへ応用が期待される **Surface Enhanced Raman Scattering(SERS)**^[2]や、蛍光検出における強度の増強^[3]に広く応用されてきた。本研究においても、可視域において同様にプラズモン共鳴を示す銀、銅と比べて、扱いの容易な金ナノ粒子を用いることとした。

金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)は粒子自体のサイズや形状によって、大きく特性が変化する。そのため、デバイスに用いる際には、粒子サイズや形状等を維持したまま、基板に固定化する方法が重要となる。ナノ粒子の基板への固定化方法は大きく分けて、トップダウン式とボトムアップ式が存在する。

(1) トップダウン式

トップダウン式としては、**Electron Beam Lithography(EBL)**法^[4]や **Nano Sphere Lithography(NSL)**法^[5]などが一般的な手法である。

EBL 法は、基板上に感光性ポリマー材料のレジスト膜を作製し、数 nm 程度まで絞り込んだ電子線でレジスト膜に微細な孔のパターンを形成した後、金属薄膜を蒸着・スパッタリングする。その後、レジスト膜を除去することで、パターン通りの構造を持った金属微粒子などの作製ができる(図 2-1)。高精度な電子線パターンニング操作によって数 nm オーダーでの非常に精密な構造制御が可能であるため、粒径や、形状、粒子間距離、粒子配列の規則性などの制御が容易であるといった利点がある。しかし、電子線でのパターンニングは、コストや時間を要するため、ナノ粒子を大面積に作製する方法としては適していない。

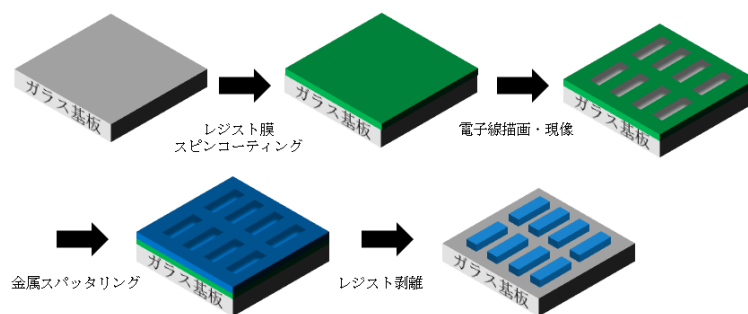


図 2-1 EBL 法によるナノ粒子の基板への固定化

NSL 法は、基板に単分散なポリスチレンナノスフィア（PNS）と界面活性剤を含む溶液をスピコートし、二次元的にパッキングしたコロイド結晶を形成し、ナノマスクとして用いる。この基板に蒸着・スパッタリングによって金属薄膜を作製し、塩化メチレンなどで処理することで PNS を取り除く(図 2-2)。金属薄膜の作製の際に、基板を傾けて蒸着することで金属の形状を変化させ、プリズムやロッド状のナノ粒子、ナノ粒子のダイマーを作製できる。EBL 法に比べると容易で、短時間に比較的大きな面積にナノ粒子を配列できるが、PNS によって形状や配列の制御を行うため、ナノ粒子の形状やサイズの精度や自由度は EBL 法に比べると劣る。

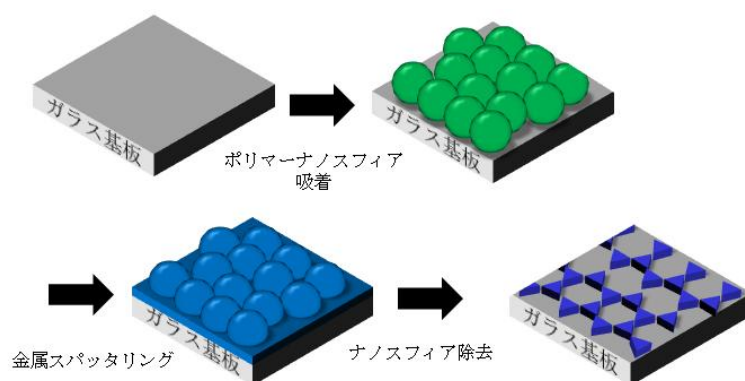


図 2-2 NSL 法によるナノ粒子の基板への固定化

これらのトップダウン式ではボトムアップ式と比べると、比較的高い精度で金属粒子の構造や配列の制御が可能だが、真空蒸着やスパッタリングなどを用いるため、大面積の基板の作製に適していない点や、コストを要することが課題として挙げられる。

(2)ボトムアップ式

ボトムアップ式には還元試薬や紫外線還元、超音波還元によって合成した金ナノ粒子の表面や、表面を保護する分子と、基板表面に修飾した官能基の相互作用によって固定化を行う化学修飾法や、導電性基板表面で電気化学的に還元を行う電析法が一般的に用いられる。

また、球形に近い金ナノ粒子は、蒸着によって作製した金薄膜を加熱することでも得られる。数十 nm 程度の金の薄膜は、500 °C 程度の加熱によって熱力学的に安定な球状に近づく。これは、金ナノ粒子や薄膜では、バルクと比べて融点が低下することに起因する⁶。蒸着加熱法はナノ粒子の形状や大きさにバラつきが生じるが、金属薄膜に熱を加えるだけで比較的容易に作製できる。

さらに、酸化チタンなどの半導体電極上では、紫外線照射によって励起された半導体中の電子によって金属イオンの還元を行う、光触媒析出法が存在する^[7]。このような、化学合成によるナノ粒子の作製は安価で大量生産が可能であるため、工業的に適しており、様々な粒径や、粒子形状、金属種の粒子の合成法が確立されている。

化学修飾法には、さらに Layer By Layer 法、Langmuir-Blodgett (LB)法、Silane Coupling 法などがある。

Layer By Layer 法は、金属ナノ粒子表面の保護基を利用したものである。一般的に化学合成した金属ナノ粒子は、粒子同士の凝集が生じないように、チオールやジスルフィド、アミン、ニトリル、カルボン酸、ホスフィンなどによって表面が保護され、保護剤の静電反発によって分散して溶液中に存在する。そのため、金属ナノ粒子の保護剤と異なる電荷を帯びたポリマーを基板上に被覆し、その後金属ナノ粒子の分散液に浸漬することで、基板上に静電的に金属ナノ粒子を吸着することができる。さらにその上からポリマー層を吸着させ、金属ナノ粒子と交互に膜状にしていくことで、金属ナノ粒子膜を3次元的に作製することができる。

LB 法とは、金属ナノ粒子を液面に浮かべ、これに対し横方向に加圧し、液表面で二次元膜状に金属ナノ粒子を凝集させ、親水または疎水基を持つ基板をゆっくりと通過させることで、金属ナノ粒子膜を転写する手法である。繰り返すことによって、厚い膜を作製することも可能となる。

一方で表面の親水性が高い基板は、カルボキシル基、チオール基、ホスホン酸基、シラン基と化学結合することが知られている。Silane Coupling 法は、片方に金ナノ粒子に親和性の高い官能基を持ち、もう一方に基板と親和性の高い官能基を持つ中間体を導入し、両者を結び付かせる化学吸着法である。中でもアミノ基やチオール基を導入したシランカップリング剤は金ナノ粒子の ITO 基板への固定化に用いられ、分散性の良い吸着が可能であることが多数報告例されている^[8-9]。

2-2-2 実験方法

2-2-2-a. 前処理

光電気化学測定を実施することを想定し、基板には、導電性、光透過性の高い、ITO 被覆ガラスを用いた。全て使用前に下記のような前処理(図2-3)を行った。

1. $1.2 \times 4 \text{ cm}^2$ の平滑ITO電極（倉元製作所、ITO厚み150-220 nm、表面粗さRa = 1 nm以下）をアルカリフリーの洗剤(ピュアソフト、アズワン(株))で60 min超音波洗浄後、水洗した。
2. 表面に残存している洗剤を除去するために、再度純水で60 min超音波洗浄後、水洗した。
3. 1 M NaOH水溶液に浸漬し、30 min超音波洗浄後、水洗することで、ITO表面の親水化を行った。

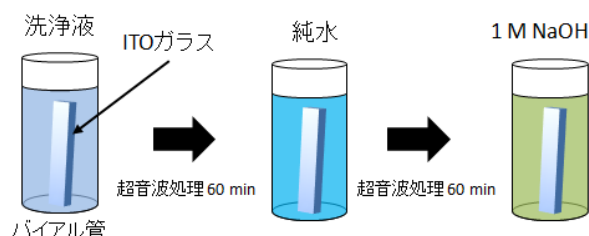


図2-3 基板の洗浄法

2-2-2-b. シランカップリング剤による化学修飾

ある程度分散性を持った金属ナノ粒子の固定化を行うために、本研究ではSilane Coupling法を採用した。下記のような手法で平滑ITO基板上に化学修飾を行った。

1. 洗浄した平滑ITO基板を120 °Cの電気炉に15 min入れ、表面吸着水を蒸発させた。
2. 10 vol%の(3-aminopropyl)triethoxysilane(Aldrich)のエタノール溶液に乾燥させた平滑ITO基板を18 h浸漬した。
3. 簡易グローブボックス内(湿度5~8%)で余剰に付着した(3-aminopropyl)triethoxysilaneをエタノールで洗浄した。
4. 120 °Cの電気炉に2 h入れて乾燥させた。

2-2-2-c. 化学合成した金ナノ粒子の固定化

下記のような手法で平滑ITO基板上に金ナノ粒子を固定化した。

1. クエン酸を保護剤とした平均粒子直径40 nm, 100 nmの金ナノ粒子のコロイド溶液（田中貴金属）500 μL をシランカップリング剤処理した基板にキャストし、静置した。

2. 静置時間を変化させることで、金ナノ粒子の吸着密度を制御した。
3. エアダスターにてコロイド溶液を除去した後に、余分に付着した金ナノ粒子を水洗、除去した。

以降、シランカップリング剤処理をした後に、直径 x nmの金ナノ粒子のコロイド溶液を y 時間静置して金ナノ粒子を固定化した基板を金ナノ粒子(x nm* y h)と記載する。

2-2-2-d. 吸収スペクトルの測定

紫外可視近赤外分光光度計 V-670(日本分光)を用いて、積分球により透過スペクトル ($\%T = I_T/I_0 \times 100$) と正反射を含む反射・散乱スペクトル ($\%R = (I_R + I_{\text{scat}})/I_0 \times 100$) を測定して吸収スペクトル ($\text{Absorption}(\%A) = I_{\text{Abs}}/I_0 \times 100 = (I_0 - I_T - I_R - I_{\text{scat}})/I_0 \times 100 = 100 - \%T - \%R$)、extinction スペクトル ($= \log I_0/I_T$) を算出した(プローブ光強度: I_0 、透過光強度: I_T 、正反射光強度: I_R 、散乱光強度: I_{scat} 、光吸収強度: I_{Abs})。

測定条件は以下のとおりである。

UV/Vis バンド幅: 2.0 nm、NIR バンド幅: 20.0 nm、走査速度: 1000 nm/min、検出器／回折格子切替波長: 850 nm

2-2-2-e. AFMによる表面形状の測定

原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope, AFM) SPA400 (SII ナノテクノロジー)を用いて基板表面の形状を測定した。測定条件は以下のとおりである。

システム: NanoNavi Station、

測定モード: DFM (tapping mode)

カンチレバー: SI-DF20(シリコン製、背面に Al コーティング、先端曲率半径 10 nm、バネ定数 15 N m^{-1} 、共振周波数 110-150 kHz)

チップの先端幅による影響の補正: モルフォロジーフィルタ(針先が直径 20 nm の球として像補正)

振幅減衰率: 約-1.0、I ゲイン: 0.22、P ゲイン: 0.022、A ゲイン: 1、S ゲイン: 4、走査速度: 0.40-0.72 Hz、Q 値: ~350

2-2-2-f. SEMによる表面形状の測定

走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM) JSM-7500FA(日本電子)を

用いて基板断面の測定を行った。一般的に非導電性の物質などを SEM で観察する際には、表面に金属をスパッタリングして、観察し易いように処理を行うことがあるが、本研究では導電性基板を用いており、そうした処理を行わずに観察が可能であった。

また、基板断面観察の際には、ITO 被覆ガラス電極を背面から切れ込みを入れてカットし、基板断面が上方を向くように、カーボンテープやカーボンペーストを用いてサンプル台に固定した。

測定条件は以下のとおりである。

印加電圧: 5.0-15.0 kV、エミッション電流: 10 μ A

2-2-3 結果と考察

色素増感光電流の増強に大きく関与すると考えられる表面局在電場強度や電場の染み出し長は、粒径によっても変化するため、ここでは単分散な化学合成金ナノ粒子を利用した。その際、直径100 nmと40 nmの金ナノ粒子を吸着させた2種類の基板を用いた。基板の投影面積に対するナノ粒子の総断面積の比率は約0.12とした。

2-2-3-a. 吸収スペクトルの測定

図2-4より、ITOガラス基板は長波長に向けて右肩上がりの光吸収を示した。これはITO膜の吸収によるものである。直径100 nmと40 nmの金ナノ粒子をそれぞれ担持した基板では、約520 nmと510 nmにピークを持つ光吸収が得られた。これは、金ナノ粒子のプラズモン共鳴に由来すると考えられる。一般的に、直径が大きいナノ粒子の方が吸収は長波長側へシフトするため、基板のスペクトルの傾向とも一致する。また、直径40 nmの金ナノ粒子では680 nm付近に2つ目の吸収ピークが得られた。近接した金ナノ粒子同士がカップリングしたプラズモン共鳴を示すことによる効果や、凝集して異方性のある粒子や粒径の大きい粒子として振る舞うようになったことで、長波長側での光吸収が現れたと考えられる。直径100 nmの粒子を用いた場合は、さらに長波長域において、カップリングに伴う光吸収が表れている可能性がある。

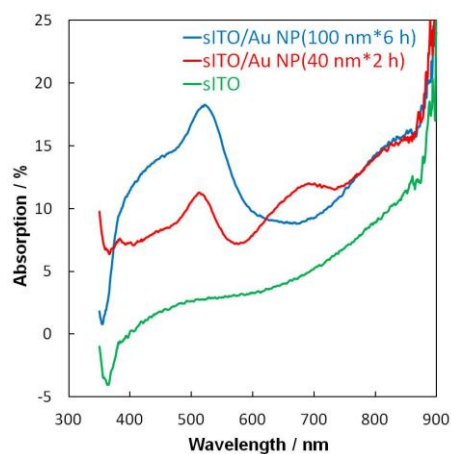


図2-4 ITO被覆ガラス基板とその上に直径100 nmと40 nmの金ナノ粒子を吸着させた基板の吸収スペクトル

2-2-3-b. AFMによる表面形状の測定

直径100 nmと40 nmの金ナノ粒子をそれぞれ担持した基板をAFMによって表面観察し、金ナノ粒子の吸着量を見積もった。図2-5のように金ナノ粒子の吸着個数を粒子解析によって算出し、金ナノ粒子の吸着密度を算出した。いずれの粒径の金ナノ粒子を吸着させた基板も、基板の投影面積に対するナノ粒子の総断面積の比率は約0.12となるように、金ナノ粒子の吸着量を制御した。一部、凝集して大きな粒子となってしまうものもあるが、大半は単粒子として存在していることが確認できた。

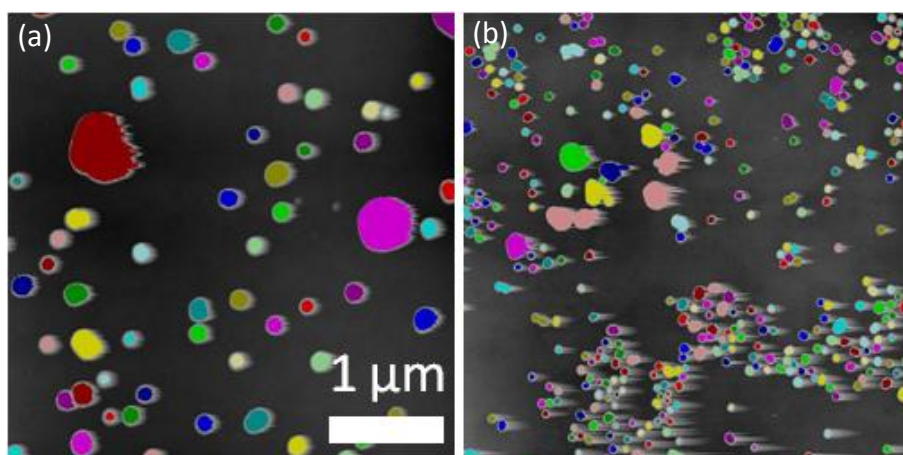


図2-5 直径(a)100、(b)40 nm金ナノ粒子担持ITO被覆ガラス基板の表面AFM像(周囲と色が異なる部分が粒子として認識されている)

2-3 酸化チタン薄膜による被覆

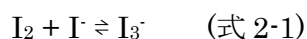
2-3-1 Spray Pyrolysis 法による酸化チタン薄膜の作製

色素増感太陽電池では、色素と半導体の組み合わせによって、光電流応答を得る。一般的な色素増感太陽電池で用いられる半導体は、多孔質酸化チタン膜である。しかし、本系では金属ナノ粒子によって色素増感光電流の増強を行うために、酸化チタン薄膜を用いることとした。金属ナノ粒子の局在電場による色素増感光電流の増強はナノ粒子と色素の距離に依存することが報告されている。金属ナノ粒子の局在電場は一般に、粒径程度の距離までの範囲に限定され、粒子表面から遠くなるほど、電場強度は減少する。そのため、局在電場が弱い、粒子から遠方に色素が存在する場合は、粒子がない場合と同様の光電流が得られ、粒子と色素の距離が近くなるほど、局在電場による増強効果によって光電流値が大きくなると考えられる。

しかし一方で、蛍光増強の場合には、距離が近すぎると逆方向のエネルギー移動によって増強効果が弱まる^[10]。こうした逆効果は、色素増感光電流の増強においては観測されていない。粒子と色素の距離を、間に存在する酸化チタン薄膜によって制御すれば、そのような光電流の増強と粒子-色素間距離の相関を観測できるはずである。

Hupp らはこの方法で、酸化チタン膜厚、つまり粒子-色素間距離が 2-8 nm の範囲で、色素増感光電流の増強係数の変化を観測している^[11]。粒子-色素間距離が近いほど、光電流増強係数も高くなると報告しているが、さらに近づいた場合の増強係数の減少はみられなかった。酸化チタン薄膜作製に Atomic Layer Deposition (ALD) 法(後述)を用いているため、酸化チタン膜の結晶性が膜厚によって異なる点、また制御範囲が狭いなどの問題があり、更なる検討が必要である。そこで、本研究では比較的広い膜厚範囲で、等しい膜結晶性を持った酸化チタン膜の作製を試みた。

ここで、色素増感太陽電池に一般的に用いられるヨウ素系電解液中では、式 2-1 のようにヨウ素分子およびヨウ化物イオンと、褐色の三ヨウ化物イオンが平衡に存在している。



三ヨウ化物イオンは強い酸化力を持つため、金から電子を奪って、 $[\text{AuI}_2]^-$ や $[\text{AuI}_4]^-$ などの錯体を形成して安定化する。そのため、電解液と金ナノ粒子が接触しないように、さらには色素とナノ粒子の距離を一定に保つために、金ナノ粒子は緻密で均一な酸化チタン膜で保護する必要がある。

ナノメートルオーダーの緻密な酸化チタン薄膜の作製には物理気相成長法である Molecular Beam Epitaxy(MBE) 法や化学気相成長法である Atomic Layer Deposition(ALD)法、化学液相成長法である Spray Pyrolysis(SP)法が挙げられる。

(1)Molecular Beam Epitaxy(MBE)法^[12]

高真空中において、基板表面に向けて原料を蒸発するなどの方法によって堆積させ、薄膜として成長させる手法である。この手法を用いると、結晶の成長方向や複数の元素を含む組成分布を正確にコントロールできるため、ナノメートルオーダーの薄膜においてもエピタキシャルな成長を行うことや設計した組成比の合金を作製できる。しかし、化学気相成長法に比べると被覆率が低く、真空の維持や装置に多大なコストを必要とする。

(2)Atomic Layer Deposition(ALD)法^[13]

目的物の前駆体ガスを基板表面上に流し、基板上の反応基と化学的に反応させるなどして、原子を単層ずつ堆積させることで薄膜を作製する。ガスを流すサイクル数により堆積する膜厚を制御できるため、厳密な膜厚の制御が可能であり、非常に緻密な薄膜の作製が可能である。しかし、原子レベルの単層を積み重ねていく手法のため、膜が厚くなるほど成膜に時間を要する。

(3)Spray Pyrolysis(SP)法^[14]

前駆体溶液をエアードライヤーから圧力をかけてスプレー状にして、加熱した基板に吹き付け、基板上で熱分解によって薄膜を作製する。大面積基板の作製では膜の均一性が低い、特殊な装置を必要としないため、安価で、非常に短時間での薄膜作製が可能である。また基板表面で瞬時に熱分解によって成膜を行うため、緻密な薄膜が形成される。

本研究では、酸化チタン膜厚を変化させる点や緻密な膜の作製が必要である点を考慮して、短時間で容易に酸化チタン薄膜を作製できる SP 法によって酸化チタン膜を作製し、断面 SEM 像によってその構造や膜厚の評価を行うこととした。

2-3-2 実験方法

2-3-2-a. Spray Pyrolysis 法による酸化チタンの製膜

下記の手順に従って、酸化チタン薄膜で被覆した。

1. 図 2-6 のような実験装置を用意し、ITO/金ナノ粒子基板を、1 mm 厚のガラス板を敷いたホットプレート上に配置した。
2. 基板表面温度を 500 °C まで昇温し、温度が安定するまで 30 min 静置した。温度調節は SR52(シマデン)、測定は放射温度計 IT-550F(HORIBA)を用いた。
3. 375 mM の titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) (Aldrich) の 2-propanol(純正、特級)溶液を 60 s の間隔で 1.1 s ずつ、n 回噴霧(distance: 25 cm, angle: 60°)し、最後に 30 min 焼結することで製膜した。噴霧回数(n)は 1~8 回とし、それにより膜厚を制御した。

なお、光電気化学測定において回路につなぐための ITO 電極が露出した部分を残すために、溶液噴霧時に基板の一部をアルミホイルで包んだステンレス板でマスキングした。

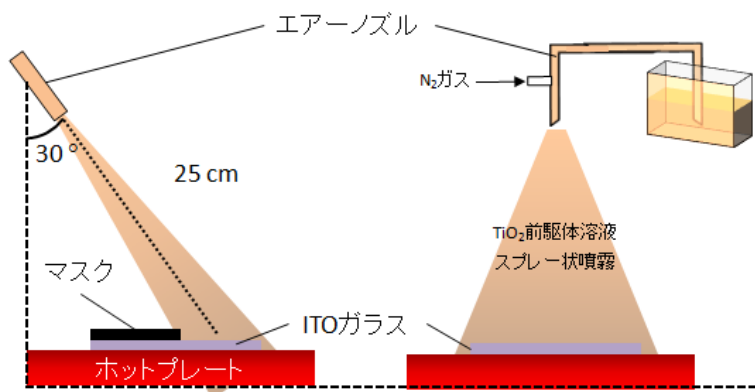


図 2-6 Spray Pyrolysis 法による酸化チタン被覆の装置模式図

Spray Pyrolysis 法による酸化チタン薄膜作製において、酸化チタンの厚さに関係する因子は、用いる酸化チタン前駆体溶液の濃度、噴霧時間、噴霧圧力、基板とエアースノズルの距離などである。噴霧圧力や基板とノズルの距離は、毎回のサンプルで全く同じ条件を作り出すことが難しく、また、噴霧時間も 1 秒という短い時間で行っているため、制御が難しい。そのため、前駆体溶液濃度を変化させることで、30 nm 以下の膜厚を持つ酸化チタン薄膜の作製を検討した。数 nm 程度の薄膜作製においては、酸化チタン膜によってヨウ素電解液から金ナノ粒子が保護され、膜の短絡がないことを、基板の吸収スペクトルを比較して確認することとした。薄い膜を作製する際は、噴霧するスプレー溶液である titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate)の 2-propanol 溶液を濃度 7

- 375 mM の間で制御した。

以降、Spray Pyrolysis 法によって y mM 前駆体溶液を噴霧して作製した酸化チタン膜を y mM と記載する。

2-3-2-b. AFM による表面形状の測定

2-2-2-e.と同様の条件、方法を用いて基板表面を測定した。

2-3-2-c. SEM による膜断面の測定

2-2-2-b.と同様の条件、方法を用いて基板表面を測定した。

2-3-3 結果と考察

2-3-3-a. 酸化チタン膜の緻密性と厚さの評価

先述のようにヨウ素系電解液に含まれる三ヨウ化物イオンは金ナノ粒子を酸化し、錯形成して溶解させるため、金ナノ粒子を担持した基板をヨウ素電解液に浸漬させると金ナノ粒子は溶解して光吸収を示さなくなる。そこで酸化チタン薄膜による被覆を行った直径 40 nm の金ナノ粒子担持基板をヨウ素系電解液（2.5.2-a. 参照）に浸漬し、その吸収スペクトルの変化を観察することで、酸化チタン膜の緻密性や、ピンホールの有無について検証した。

ヨウ素系電解液に一時間浸漬した金ナノ粒子担持酸化チタン被覆基板では、酸化チタン前駆体溶液濃度が薄いものでは完全に金ナノ粒子が溶出していたり、金ナノ粒子の青色に斑点状の薄い部分ができているなど、金ナノ粒子に電解液が接触していることがわかった。それに対して、40 mM の溶液を用いて被覆を行った基板では、ヨウ素系電解液浸漬後 1 日経ってもスペクトル形状に変化はなかったため、ピンホールのない酸化チタン膜が形成されていると考えられる。

こうして作製した酸化チタン膜は図 2-7a のように膜厚が増えることで（前駆体溶液濃度が濃くなるほど）、干渉により生じる透過率のピーク（吸収の谷）がレッドシフトしていく。そのため、後述する断面 SEM 像から求めた酸化チタン膜厚と、透過率が最小値のときの波長が相関性を持つ。そこで酸化チタン被覆基板の透過率が最小値のときの波長と酸化チタン膜厚をプロットすることで、図 2-7b のような結果を得た。この図に基づき、基板の吸収スペクトルから酸化チタン膜厚を算出した。

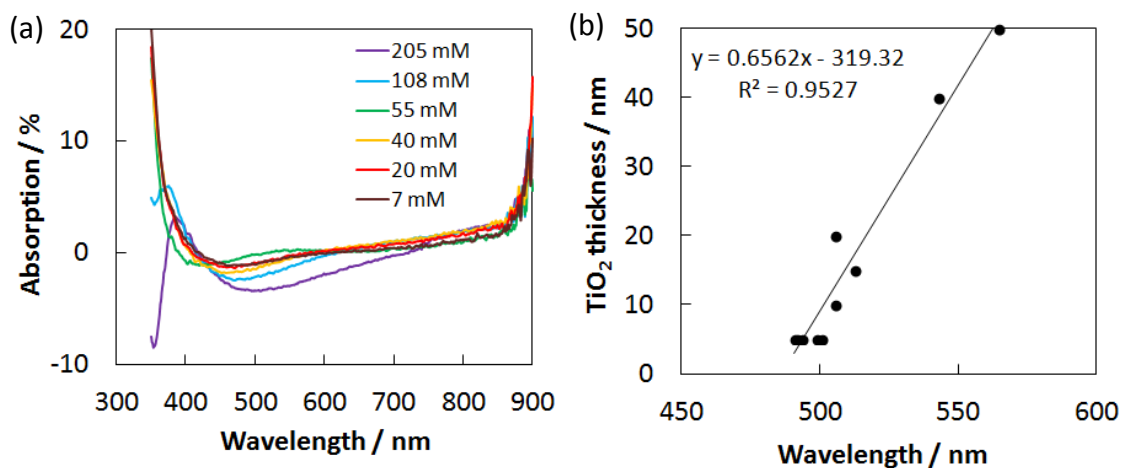


図 2-7 異なる前駆体溶液濃度($y = 7 - 205$ mM)で作製した酸化チタンを用いた場合の (a)吸収スペクトル変化と(b)透過率のピークシフト

2-3-3-b. AFM による表面形状の測定

ここで金ナノ粒子の吸着による酸化チタン表面積の増加と、それによる色素量の増加が色素増感光電流増強に関与することを考慮して、酸化チタン膜の表面積の評価として図 2-8 のような AFM による表面粗さ分析を行った。

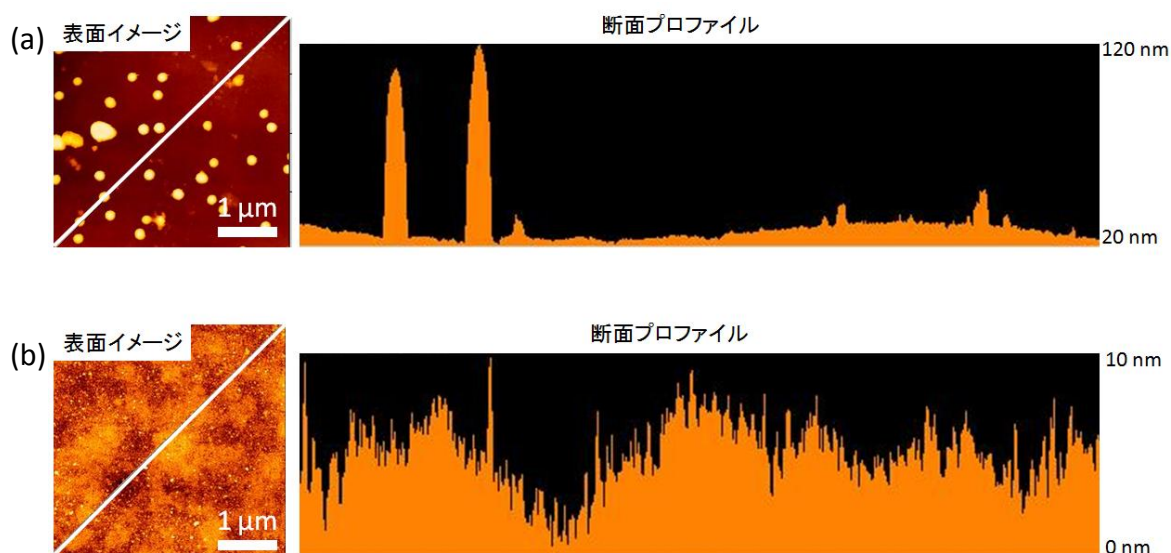


図 2-8 (a)直径 100 nm 金ナノ粒子担持酸化チタン被覆基板と(b)金ナノ粒子なし酸化チタン被覆基板の AFM による表面粗さ分析結果。粒子の総断面積/ITO の投影面積 = 0.12、酸化チタンの厚さ = 10 nm。断面プロファイルは表面イメージの白線上。

直径 100 nm の金ナノ粒子を、粒子の総断面積/ITO の投影面積 = 0.12 となるように

載せ、厚さ 10 nm の酸化チタンで被覆したサンプルの表面積は、ITO の投影面積の約 1.1 倍程度になることがわかった(図 2-8a)。金ナノ粒子吸着による酸化チタン表面積と色素吸着量の増加に基づく光応答向上の効果は、金ナノ粒子による光電流増強の効果と比較して考える必要がある。またスプレー溶液の濃度を薄くしたことによる表面積の変化はほとんどなく、酸化チタン膜の表面ラフネスは数 nm 程度であることがわかった(図 2-8b)。

2-3-3-c. SEM による膜断面の測定

SEM による基板断面像から、酸化チタン膜厚評価を行った。

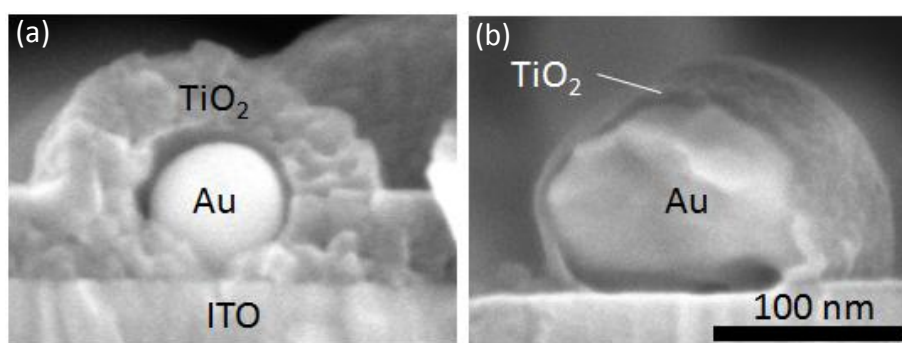


図 2-9 直径 100 nm 金ナノ粒子担持酸化チタン被覆基板((a)膜厚約 35 nm(b)膜厚約 5 nm)の断面 SEM 像。

図 2-9 の SEM 断面像から、噴霧する酸化チタン前駆体溶液の濃度を薄くするほど、薄い酸化チタン膜が作製できていることがわかった。酸化チタン前駆体濃度 375 mM では TiO_2 膜厚約 35 nm、40 mM では約 5 nm であった。また、金ナノ粒子上の酸化チタン膜と ITO 上の酸化チタン膜の厚さはほぼ同じであり、金ナノ粒子は高温の加熱後においても球形をある程度保っていた。

2-4 酸化チタンへのルテニウム錯体色素の吸着

2-4-1 ルテニウム錯体色素

色素増感太陽電池には、ルテニウムを中心金属とした錯体色素が広く用いられている。特に、N719 色素(レッドダイ)や N749 色素(ブラックダイ)は市販されていて入手が容易であり、一般的な色素増感太陽電池との比較を行うのに適している。そのため本研究では、N719 色素、または N749 色素の酸化チタン基板への吸着を行った。それぞれの色素の構造式を図 2-10 に示す。色素は外側部分にカルボキシル基を導入しており、酸化チタン表面のヒドロキシ基と水素結合することによって基板表面に吸着する。これらの色素はエタノールや t-ブチルアルコール、アセトニトリルなどの有機溶媒に可溶であるため、0.1 - 1 mM の濃度に色素を溶解させた有機溶媒中に、酸化チタン基板を浸漬させ、数時間—数十時間、室温-数十度の状態で静置することで、色素を基板表面に吸着させる。この際、水が混入すると、色素同士の会合が生じてしまうため、無水溶媒を用いた。

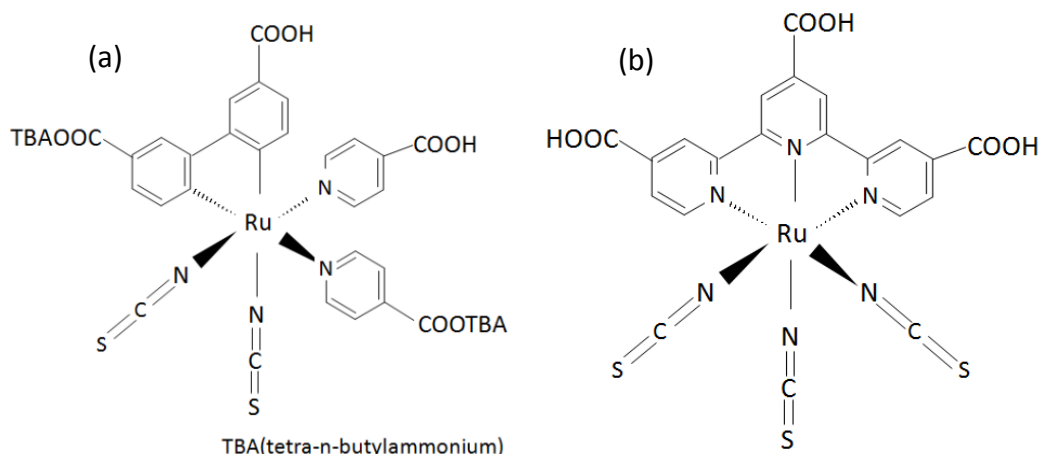


図 2-10 (a)N719 色素と(b)N749 色素の構造

2-4-2 実験方法

2-4-2-a. 酸化チタンへの色素の吸着

下記の手法を用いて、酸化チタン膜上へ色素を吸着した。

1. エタノール(特級 和光純薬)にモレキュラーシーブス(3A 1/8 純正化学)を一日浸漬して溶存する水分を取り除き、ルテニウム錯体色素 N719(Solaronix)を 0.5 mM となるように加え、超音波処理を 30 分行って溶解させた。色素溶液を、ガラス基板全体を浸漬可能なシャーレに移した。
2. 酸化チタン被覆を行った平滑 ITO 被覆ガラス基板を電気炉で 120 °C 10 分間加熱し

て、表面に付着した水分を蒸発させた。

3. 色素溶液の入ったシャーレに、基板を素早く浸漬させた。
4. 溶液濃度が変化しないように、蓋をして 12 時間静置した後に、基板を取り出し、アセトニトリルで余分に吸着した色素を洗い流し、ダスターで乾燥させた。色素の吸着は溶液浸漬前後の吸収の差スペクトルから確認した。

2-4-2-b. 吸収スペクトルの測定

2-2-2-d.と同様の条件、方法を用いた。

2-4-3 結果と考察

N719 色素と N749 色素を吸着させた酸化チタン被覆 ITO ガラス基板の吸収スペクトルを図 2-11 に示す。

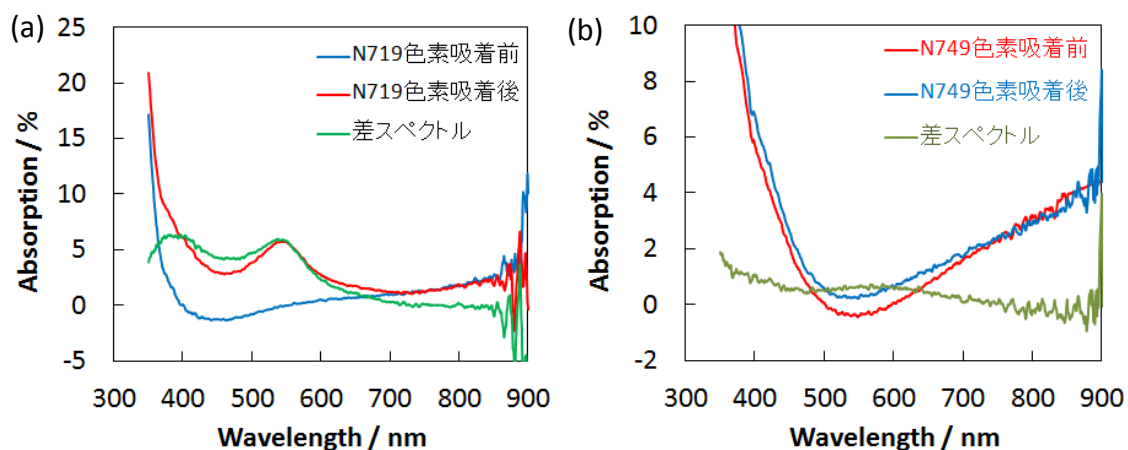


図 2-11 (a)N719 色素と(b)N749 色素を吸着させた酸化チタン被覆 ITO ガラス基板の吸収スペクトル

差スペクトル(緑線)から N719 色素では 540 nm に(図 2-11a)、N749 色素では 600 nm 付近に(図 2-11b)色素の吸収ピークを確認した。このことから酸化チタン基板表面に色素溶液が吸着していることがわかった。金ナノ粒子の光吸収ピークが 510-520 nm であるため、N719 色素が光電流増強を観測するのに適していると考えられる。そこで本章では、色素増感光電流の金ナノ粒子による増強度の、粒子-色素間距離依存性の検討に、N719 色素を用いることとした。

2-5 光電気化学測定による評価

2-5-1 電気化学測定用セル

2-2 から 2-4 ままで作製した ITO/Au NP/TiO₂/Dye 基板を作用極として、ヨウ素系電解液と対極を組み合わせ、薄層の光電気化学測定用セルを組み立て、その光電気化学特性を評価した。

2-5-2 実験方法

2-5-2-a. 光電気化学測定用セルの組み立て

下記の構成要素を用い、図 2-12 のようなサンドイッチ型セルを組み立てた。

作用極： ITO/Au NP/TiO₂/Dye 基板または ITO/TiO₂/Dye 基板

対極： 300 s 白金スパッタリング(E-1030、日立)を行った ITO 基板(サイズ 100×100×1.1 mm、シート抵抗 10 Ω cm⁻²、甲子光学工業)

電解液： 窒素バブリングを行った、0.6 M 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide(DMPH)、0.1 M LiI、0.05 M I₂を含むアセトニトリル溶液

スペーサー： 0.5 mm厚シリコンシート (電極面積0.25 cm²)

2-5-2-b. 光電気化学測定

2-5-2-aにおいて作製した光電気化学測定用セルを用い、下記の装置および条件で測定を行った(図2-12)。

光源： キセノンランプLa-251Xe(林時計工業)

白色光照射： 上記光源にロングパスフィルターSCF-50S-48Y (シグマ光機) を装着し、波長480 nm以上、光強度100 mW cm⁻²とした。

単色光照射： 上記光源に半値幅10 nm のバンドパスフィルター (朝日分光) を装着、波長460 nm以上700 nm以下、光子数は1× 10¹⁵ photons cm⁻² s⁻¹とした。

ポテンショスタット： SI 1280B(ソーラートロン)

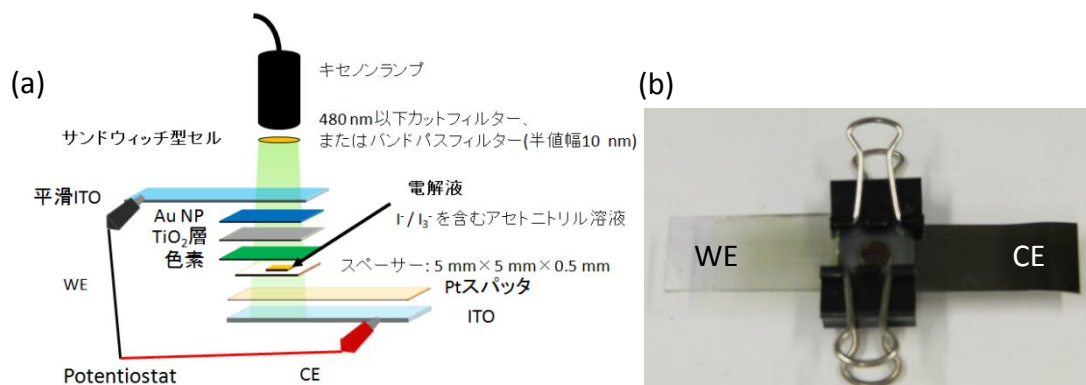


図 2-12 光電気化学測定用セルの(a)模式図と(b)写真

2-5-3 結果と考察

2-5-3-a. 短絡光電流の検討

白色光照射下での短絡光電流値は金ナノ粒子を吸着させた基板の方が大きな値が得られた(図 2-13)。

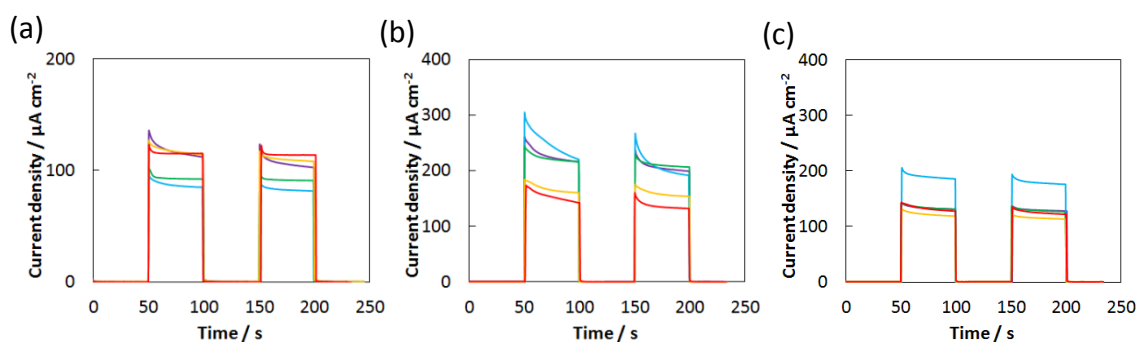


図 2-13 白色光照射下における短絡光電流の酸化チタン前駆体濃度依存性。(a) ITO/TiO₂/Dye 電極、(b) ITO/100 nm Au NP/TiO₂/Dye 電極、(c) ITO/40 nm Au NP/TiO₂/Dye 電極を用いた際。

このようにして得られた光電流値において、金ナノ粒子担持基板の値を未担持基板の値で割った係数を光電流増強係数とし、金ナノ粒子による増強の割合を表す指数として扱い、それらの値と図 2-7 より求めた酸化チタン膜厚の関係を図 2-14 に示す。

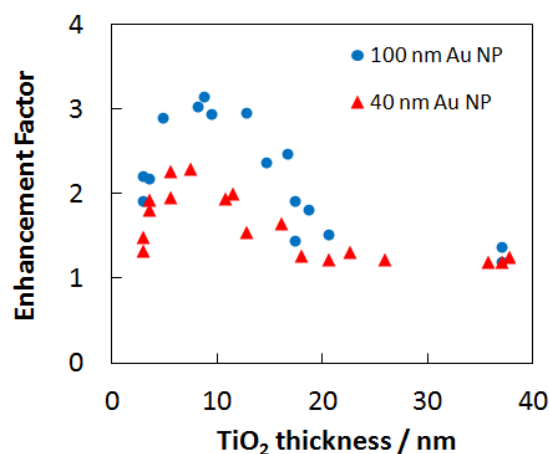


図 2-14 白色光照射下における光電流増強係数の酸化チタン膜厚(粒子-色素間距離)依存性

直径 100 nm と 40 nm の金ナノ粒子のいずれの場合も、酸化チタン膜が十分厚い状態から薄くなるにつれ増強係数が増大し、厚さが 10 nm 程度で最大値となり、膜厚がさらに薄くなると増強効果が小さくなることが確認できた。この理由としてはナノ粒子-色素間距離が近づくにつれ表面電場が強くなるため、増強係数が増加していくのに対し、10 nm よりも近い距離になった場合、(1) エネルギー移動によるクエンチング(図 2-15a)や(2) 空間電荷層が薄くなることによる逆電子移動の促進が起きた(図 2-15b)ことが考えられる。

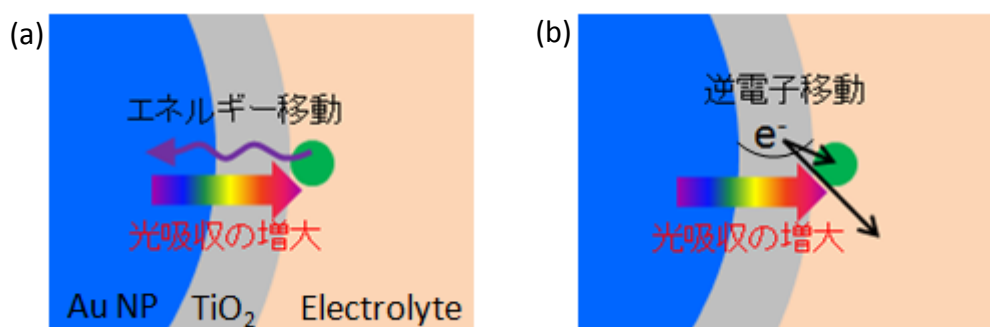


図 2-15 (a)エネルギー移動と(b)逆電子移動の効果

エネルギー移動は金ナノ粒子による蛍光増強の研究で数多く報告されており^[10, 15-16]、色素と粒子の距離が約 10 nm 以下では金ナノ粒子から色素へのエネルギー移動が生じやすい。分子から金属ナノ粒子へのエネルギー移動のメカニズムは Förster resonance energy transfer (FRET)で説明され、分子(エネルギードナー)と金属ナノ粒子(エネルギー

ーアクセプター)双方の双極子が相互作用し、分子の励起エネルギーが金属ナノ粒子へ受け渡されるというものである。FRET が生じる効率 E は、双極子同士のカップリングによるため、ドナーとアクセプター間の距離 r の 6 乗に反比例する(式 2-2)。さらに、ドナーの蛍光スペクトルとアクセプターの励起スペクトルの重なりが大きいほどエネルギー移動は生じやすくなる。このとき(式 2-2)の R は FRET 効率が 50%となるときの距離である。

$$E = \frac{1}{1 + \left(\frac{r}{R}\right)^6} \quad (\text{式 2-2})$$

また、系によっては、Nanometal Surface Energy Transfer (NSET)が起こることが報告されている^[17]。この場合、ドナーとアクセプターのスペクトルの重なりに依存せず、ドナーとアクセプター間の距離の 4 乗に反比例してエネルギー移動が生じる。太陽電池の光電流増強においてもこれらに類似したメカニズムによって、ナノ粒子・色素間距離が近い場合に増強係数の低下が生じたと考えられる。

一方、酸化チタンの空間電荷層の厚みは第 1 章で述べたように、数十～数百 nm と言われている。そのため、30 nm 以下ではショットキー障壁が小さくなり、逆電子移動が生じやすくなっていた可能性も考えられる。酸化チタンは金や電解液との界面でショットキー接合が生じ、空間電荷層のバンドに曲がりが生じている。金ナノ粒子を導入した基板は、金との界面でショットキー障壁が生じることで、通常よりも電解液界面でのショットキー障壁が低くなってしまっていた可能性が考えられる。酸化チタンの伝導帯に注入された電子が、電極に伝わる前に、電解液中に電子が移動してしまうことで、光電流が低下していた可能性が挙げられる。

これらのいずれかの効果によって、粒子・色素間距離が約 10 nm 以下では、増強係数が低下したと推測される。また、100 nm 金ナノ粒子、40 nm 金ナノ粒子でそれぞれ最大 3.1 倍、2.3 倍の光電流増強係数が得られ、100 nm 金ナノ粒子の方が大きな増強係数が得られた。金ナノ粒子の導入による表面積の増加は、ITO の投影面積の約 1.1 倍であることから、これらの値は表面積増加分よりも明らかに大きく、金属ナノ粒子によって光電流増強が生じたと言える。

また、粒子サイズの効果に関する詳細な検討については、3 章にて述べる。

2-5-3-b. 開放光電圧の検討

図 2-16 から開放光電圧は、金ナノ粒子の有無に関わらず、約 0.9 V と高い値が得られた。しかし、金ナノ粒子を担持していない基板に比べて、金ナノ粒子を担持した基板は、光照射停止後の電位の戻りが速かった。また、酸化チタンが薄い方が電位の戻りが速くなっている点から、金ナノ粒子が ITO と接触しているため、金ナノ粒子に一時的にたまった電子が ITO へと流れることで、光照射停止後の電位の戻りが速くなったと考えられる。さらに、金ナノ粒子と ITO の間に下地の酸化チタン薄膜を導入した系では、下地膜がない電極よりも電位の戻りが遅くなったことから、ITO 電極と金ナノ粒子の界面において電子移動が生じていることが考えられる。

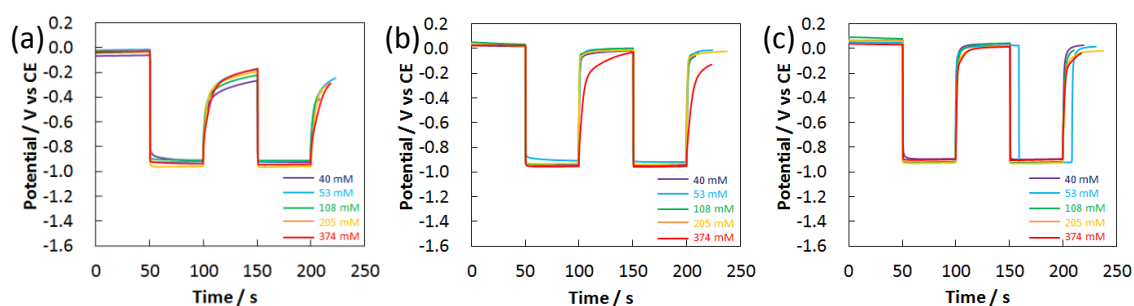


図 2-16 白色光照射下における開放光電圧の酸化チタン前駆体濃度依存性。(a) ITO/TiO₂/Dye 電極、(b) ITO/100 nm Au NP/TiO₂/Dye 電極、(c) ITO/40 nm Au NP/TiO₂/Dye 電極を用いた際。

2-5-3-c. アクシヨンスペクトルの検討

EQE、IQE（用語）については 1 章参照。図 2-17 より、EQE(外部量子効率)アクシヨンスペクトルは、ナノ粒子を担持していない電極を用いた場合、約 540 nm に吸収ピークを持つ N719 色素の吸収と一致した形状の結果が得られた。このことから色素増感光電流が観測されたとと言える。一方、ナノ粒子を担持した電極を用いた場合には、色素の吸収ピークよりやや長波長側にアクシヨンスペクトルのピークが観測された。これは、プラズモン共鳴の起こる波長の方が、色素の吸収ピーク波長より長波長だからである。しかし、図 2-18 の増強係数のアクシヨンスペクトルでは、長波長側へ右肩上がりの結果が得られた。700 nm で得られている光電流値は非常に小さいため、より正確な測定を行うためには、N719 色素より長波長での光吸収を持つ N749 色素を用いる必要があるだろう。

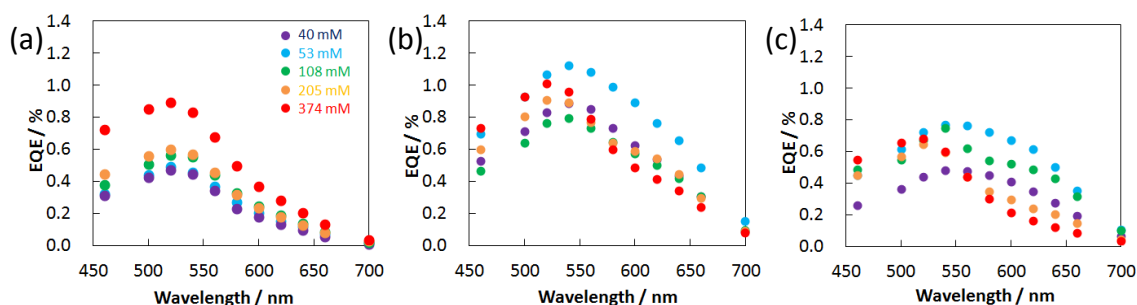


図 2-17 EQE アクションスペクトルの酸化チタン前駆体濃度依存性。

(a)ITO/TiO₂/Dye 電極、(b)ITO/100 nm Au NP/TiO₂/Dye 電極、(c)ITO/40 nm Au NP/TiO₂/Dye 電極を用いた際。

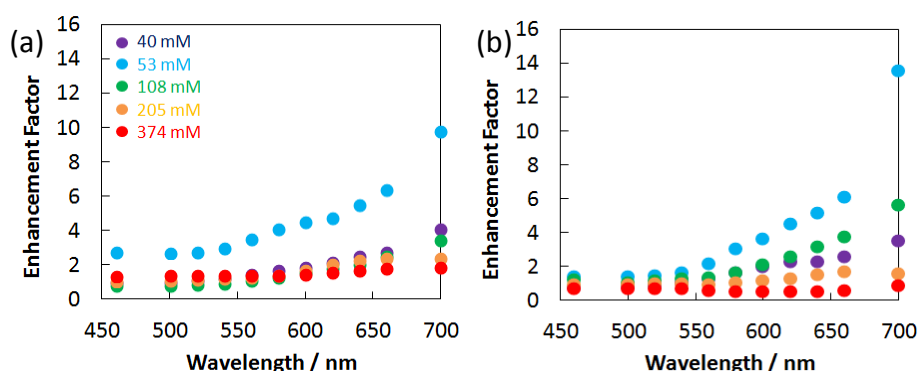


図 2-18 光電流増強係数アクションスペクトルの酸化チタン前駆体濃度依存性。(a)100 nm Au NP、(b)40 nm Au NP を用いた際。

次に、IQE(内部量子効率)のアクションスペクトル (図 2-19) より、金ナノ粒子を吸着させていない基板では、酸化チタン膜厚が厚いほど内部量子効率は高くなった。これは、酸化チタン膜厚が厚い基板の方が空間電荷層が形成され易く、ショットキー障壁が大きくなった効果だと考えられる。そのため、逆電子移動が抑制され、色素当りの光電変換効率が向上したのである。また、金ナノ粒子を吸着させた基板では、吸着させていない基板に比べて、IQE が低い値だった。酸化チタン膜厚に対する依存性は認められないことから、金ナノ粒子が捕集した光の一部が熱や散乱により損失しているためだと考えられる。一部の電極の IQE は 100%を上回ったり、0%を下回る結果が得られた。色素の吸着量が少なく、吸収量に誤差が生じてしまったり、基板の干渉によって吸収スペクトルが負になってしまったためだと考えられる。

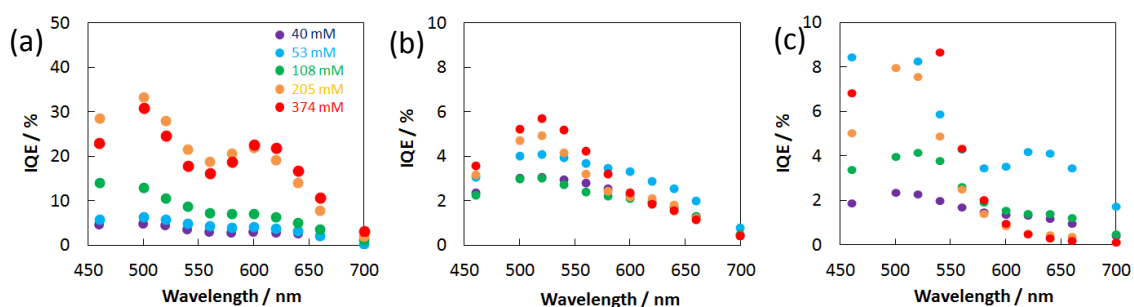


図 2-19 IQE アクションスペクトルの酸化チタン前駆体濃度依存性。(a)ITO/TiO₂/Dye 電極、(b)ITO/100 nm Au NP/TiO₂/Dye 電極、(c)ITO/40 nm Au NP/TiO₂/Dye 電極を用いた際。

2-5-3-d. 先行研究との比較

Hupp ら^[9]は銀ナノ粒子による色素増感光電流の増強において、粒子-色素間距離が約 3-8 nm では、距離が近くなるほど増強係数が増加すると報告している。すなわち、本研究とは異なる結果が得られているが、これは用いるナノ粒子による違いが考えられる。一般的に銀ナノ粒子は金に比べて、表面電場強度が強いと言われており、色素増感光電流の増強についても銀ナノ粒子の方が適している可能性がある。そのため、クエンチングや逆電子移動による減衰効果よりも、銀ナノ粒子による増強効果が大きかったため、先行研究では粒子-色素間距離が近づいたときの増強係数の低下が観測されなかった可能性が考えられる。

2.6 有限時間領域差分法による評価

2-6-1 有限時間領域差分法

有限時間領域差分法(Finite-difference time-domain method, FDTD 法)^[18]はナノ空間における電磁波の挙動を、電磁場解析の手法を用いてマクスウェル方程式を解くことによって求める。そのため、任意のモデルを作成し、逐次計算を行うことで、ナノ粒子の光吸収、散乱、extinction (= 吸収 + 散乱) スペクトル、分極や表面電場強度などをシミュレーションすることができる。

2-6-2 実験方法

図 2-20 のようなモデルを作成し、FDTD Solutions (Lumerical Solutions Inc.)を用いて計算を行った。シミュレーションには Au^[19]、アナターゼ型酸化チタン^[20]についてそれぞれ文献の誘電関数を用いた。各パラメータはそれぞれ以下の条件のとおりである。

グリッド幅: 1-2 nm

吸収境界条件: PML(12 層)

ガラス厚み: 300 nm、ITO 厚み: 150 nm、酸化チタン厚み: 3-40 nm、金ナノ粒子直径: 40 または 150 nm

光源: Total-field scattered-field source

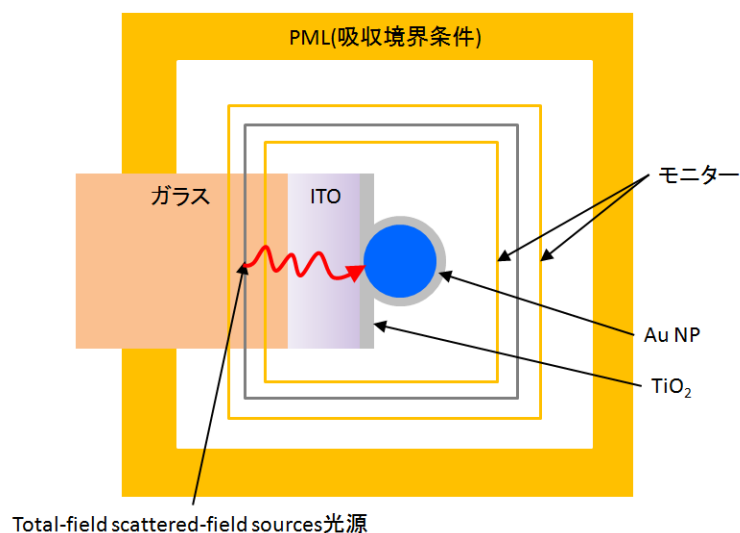


図 2-20 FDTD 法による計算モデルの例(実際には 3D モデルを用いている)

2-6-3 結果と考察

金ナノ粒子のプラズモン電場の分布を確かめるために、40 nm と 100 nm 金ナノ粒

子をそれぞれ酸化チタン膜厚 10 nm と 30 nm でコートしたときの FDTD 法によるシミュレーションを行った。その際の吸収、散乱、extinction スペクトルを示す(図 2-21)。

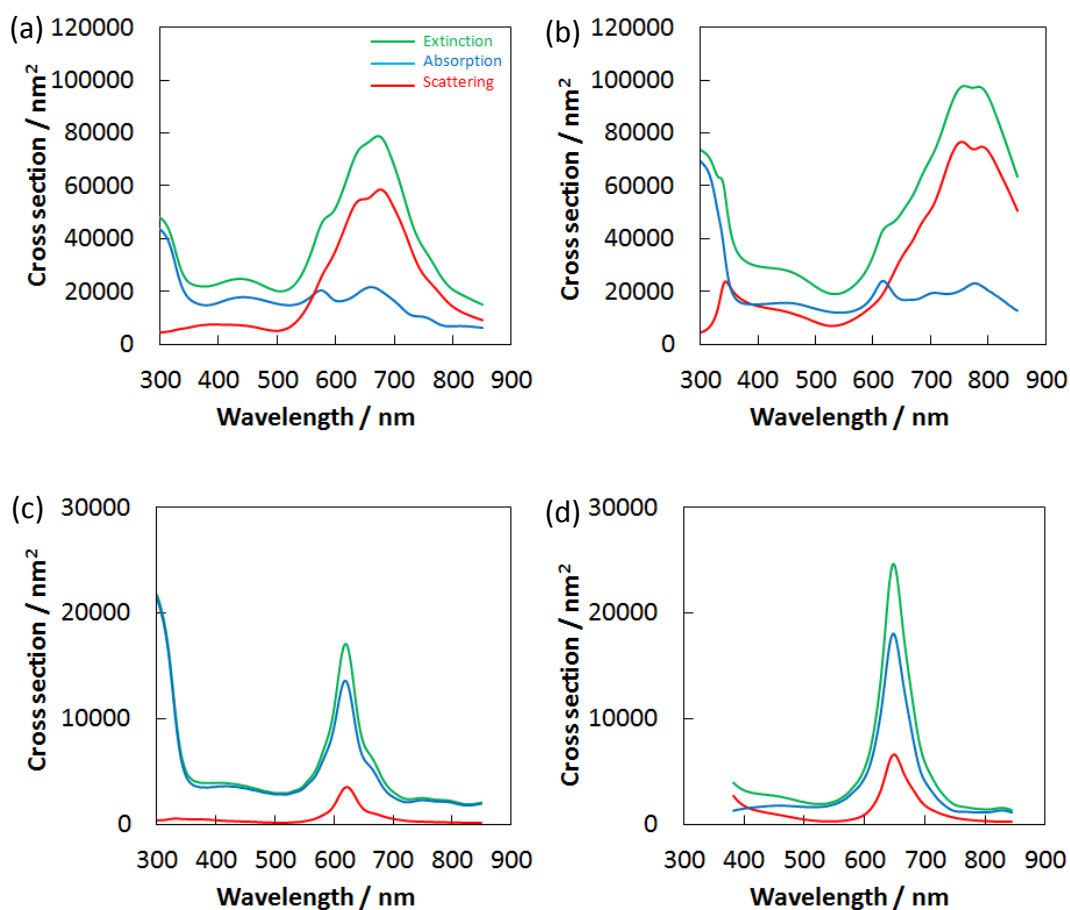


図 2-21 FDTD 法による基板の吸収、散乱、extinction スペクトル。ITO 上に直径 (a)(b)100 nm と (c)(d)40 nm の金ナノ粒子を担持し、酸化チタンを被覆(膜厚(a)(c)10 nm と (b)(d)30 nm) した基板。

直径 40 nm 金ナノ粒子では吸収ピークは酸化チタン膜厚 10 nm でコートした際は 620 nm、30 nm でコートした際は 650 nm まで長波長シフトしていた(図 2-22c,d)。これは屈折率の高い酸化チタンに金ナノ粒子が囲まれることで LSPR 波長が長波長シフトしたためだと考えられる。直径 100 nm 金ナノ粒子を用いた場合は、直径 40 nm 金ナノ粒子に比べて特に散乱が強く、LSPR 波長も 100 nm ほど長波長側にあった。

次に、電場強度が最大となる波長における電場強度の分布(図 2-22)を示す。

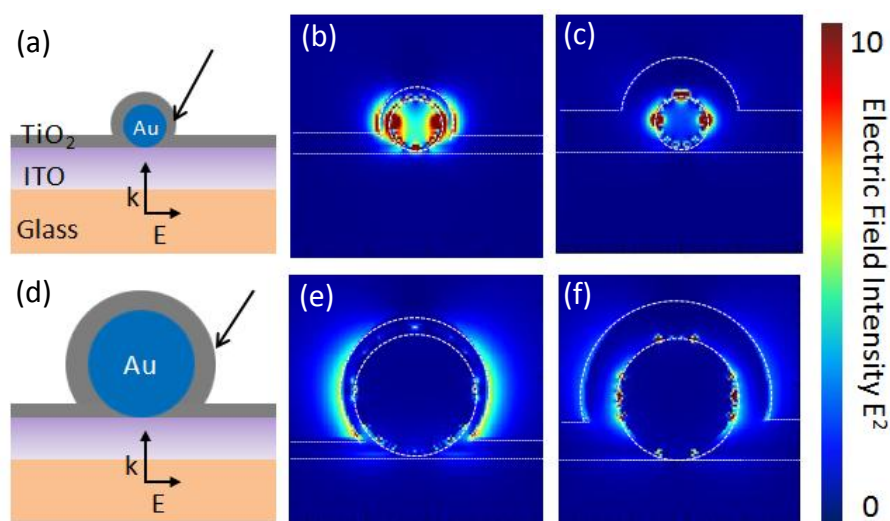


図 2-22 FDTD 法によって作成した基板のモデルと得られた電場強度分布。ITO 上に直径(a)(b)(c)100 nm と(d)(e)(f)40 nm の金ナノ粒子を担持し、酸化チタンを被覆（膜厚 (b)(e)10 nm と(c)(f)30 nm）した基板。

粒子の横部分における電場のピーク強度と酸化チタン膜厚の関係は図 2-23a のようになった。酸化チタン膜の厚さが 3 nm までは、膜が薄くなるほど表面の局在電場は強くなっており、このことから、粒子・色素間距離が短くなると光電流増強係数が増大するという結果は、電場強度の増大によって説明できることがわかる。

一方、酸化チタン膜厚 10 nm 以下では表面電場強度が向上し続けるにも関わらず、増強係数は低下している。これは、先述のようにエネルギー移動や逆電子移動の効果が電流増強の効果を上回ったことによると考えられる。

次に、粒子サイズ依存性に関しては、酸化チタン膜厚 16 nm 以下で 40 nm 金ナノ粒子の方が 100 nm 金ナノ粒子よりも大きな表面電場強度(約 2 倍)が得られているが、実験結果では、ピーク波長における増強係数は、100 nm と 40 nm の粒子とで、同程度であった(図 2-18)。100 nm の粒子の方が局在電場の染み出し長が広いため(図 2-23b)、より広い範囲の色素に対して増強の効果を及ぼすことができた可能性が考えられる。3 章でさらに詳しく考察する。

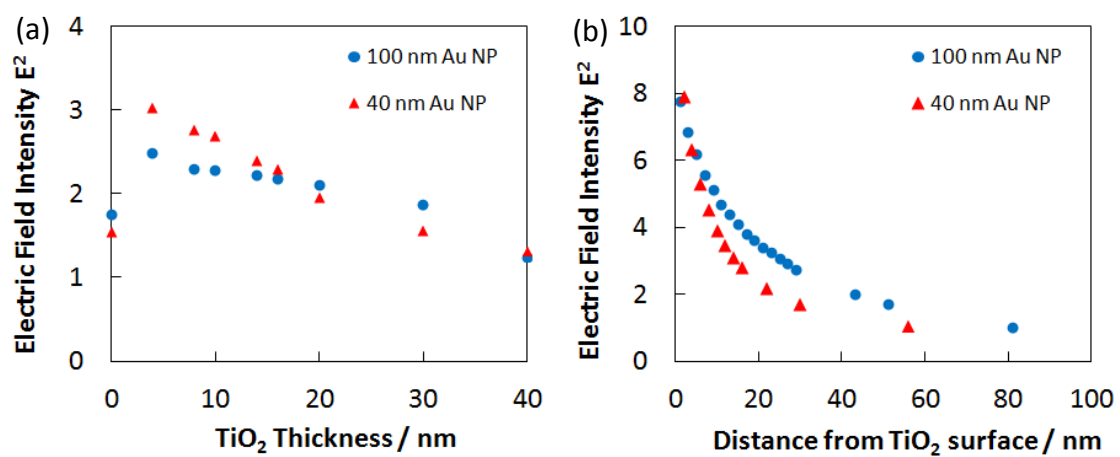


図 2-23 FDTD 計算による金ナノ粒子に被覆した酸化チタンの(a)膜厚に対する、酸化チタン表面における電場強度の依存性と(b)酸化チタン表面からの距離に対する電場強度の依存性

2-7 結論

化学合成した金ナノ粒子を色素増感太陽電池に導入することで、光電流の向上が確認された。その際、酸化チタン膜厚を約 3-40 nm に制御することで、粒子-色素間距離が約 10 nm で最大約 3.3 倍の増強係数が得られ、更に近づくことで、エネルギー移動や逆電子移動の効果によって光電流が低下することがわかった。蛍光増強の場合のように、距離が近すぎると増強効果が弱まる現象を、色素増感光電流の増強において、初めて観測した。

2-8 参考文献

- [1] N. Lewinski, V. Colvin, R. Drezek, *Small* **2008**, *4*, 26.
- [2] X. M. Qian, S. M. Nie, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 912.
- [3] S. Kühn, U. Håkanson, L. Rogobete, V. Sandoghdar, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*.
- [4] K. Ueno, S. Juodkazis, V. Mizeikis, K. Sasaki, H. Misawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14226.
- [5] C. L. Haynes, R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5599.
- [6] A. F. An, A. H. Lu, Q. Sun, J. Wang, W. C. Li, *Gold Bull.* **2011**, *44*, 217.
- [7] I. Tanabe, K. Matsubara, S. D. Standridge, E. Kazuma, K. L. Kelly, N. Sakai, T. Tatsuma, *Chem. Commun.* **2009**, 3621.
- [8] L. G. Abdelmoti, F. P. Zamborini, *Langmuir* **2010**, *26*, 13511.
- [9] A. Sharma, B. Kippelen, P. J. Hotchkiss, S. R. Marder, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 163308.
- [10] P. Anger, P. Bharadwaj, L. Novotny, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*.
- [11] S. D. Standridge, G. C. Schatz, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8407.
- [12] M. Philip, *Rep. Prog. Phys.* **2001**, *64*, 297.
- [13] J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, V. Sammelselg, *J. Cryst. Growth* **1995**, *148*, 268.
- [14] Y. Tachibana, K. Umekita, Y. Otsuka, S. Kuwabata, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, *41*, 102002.
- [15] S. K. Ghosh, A. Pal, S. Kundu, S. Nath, T. Pal, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *395*, 366.
- [16] O. Stranik, R. Nooney, C. McDonagh, B. D. MacCraith, *Plasmonics* **2006**, *2*, 15.
- [17] T. L. Jennings, M. P. Singh, G. F. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5462.
- [18] J. T. Krug, E. J. Sánchez, X. S. Xie, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 10895.
- [19] P. B. Johnson, R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **1972**, *6*, 4370.
- [20] G. E. Jellison, L. A. Boatner, J. D. Budai, B.-S. Jeong, D. P. Norton, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*,

9537.

第 3 章

色素増感光電流の増強 金属ナノ粒子サイズ・密度依存性

3-1 緒言

3 章では、色素増感太陽電池の光電流増強における、金属ナノ粒子サイズと密度の効果について検討した。LSPR は、粒子のサイズや粒子間距離等のパラメータに依存性して光の吸収波長や局在電場の分布が変化する。そのため、これらのパラメータを変化させることで、色素増感光電流の増強に与える影響を検証した。粒子-色素間距離は、2 章で判明した最適値（約 10 nm）とした。直径 15–150 nm の金ナノ粒子を用いて光電流増強係数の粒子サイズ依存性を検討したところ、100 nm の粒子が最も増強に適していることがわかり、約 5.4 倍の増強係数が得られた。さらに、金ナノ粒子の吸着密度を増やすことで、カップリングの効果などによって光電流増強が起こる波長域がより長波長側にシフトすることから、色素の光吸収が少ない長波長での光電流増強に有利であることがわかった。

3-2 金ナノ粒子の固定化

3-2-1 実験方法

3-2-1-a. 前処理

2-2-2-a.と同様の条件、方法を用いた。

3-2-1-b. シランカップリング剤による化学修飾

2-2-2-b.と同様の条件、方法を用いた。

3-2-1-c. 化学合成した金ナノ粒子の固定化

2-2-2-c.と同様の方法を用いた。

なお、クエン酸を保護剤とした金ナノ粒子は、平均粒子直径15 nm, 40 nm, 100 nm, 150 nmのコロイド溶液(田中貴金属)を用いた。直径 x nmの金ナノ粒子のコロイド溶液を y 時間静置して金ナノ粒子を固定化した基板を金ナノ粒子(x nm* y h)と記載する。

3-2-1-d. 吸収スペクトルの測定

2-2-2-d.と同様の条件、方法を用いた。

3-2-1-e. AFMによる表面形状の測定

2-2-2-e.と同様の条件、方法を用いて基板表面を測定した。

3-2-2 結果と考察

3-2-2-1 粒子密度依存性の検討に用いた試料

化学吸着を利用した基板への固定化法では、金コロイド溶液による処理時間を長くするほど、金ナノ粒子の吸着密度も増える。金ナノ粒子の吸着密度が増えると、近接した粒子同士がカップリング効果を起こすものや、凝集して異方性粒子として働くものの割合が増える。そのため金ナノ粒子の吸着密度を変化させることによって、カップリングや異方性の、色素増感光電流の増強に対する効果について観測を試みた。その際、40 nm 金ナノ粒子は直径100 nm以上の金ナノ粒子よりもITO表面へ吸着しやすく、数個程度凝集または融合した場合にも可視-近赤外域にプラズモン共鳴を示す大きさであるため、色素増感光電流の増強に対する粒子密度の影響を確認するのに適していると考えた。また、直径15 nm程度の小さな粒子に比べてAFMやSEMによる一粒子の観察が容易であるなどの利点から、直径40 nmの金ナノ粒子を粒子密度依存性に関する検証に用いることとした。

3-2-2-1-a. 吸収スペクトルの測定

図3-1の吸収スペクトルから、キャスト時間を増やすと、520 nm程度の吸収ピークの増大と共に、長波長側(650 nmや800 nm)にピークを持つ吸収も増大する。これらの長波長の吸収は基板上での金ナノ粒子の吸着密度が増えたことによって、凝集した粒子や、近接した粒子が増えたことを反映すると考えられる。

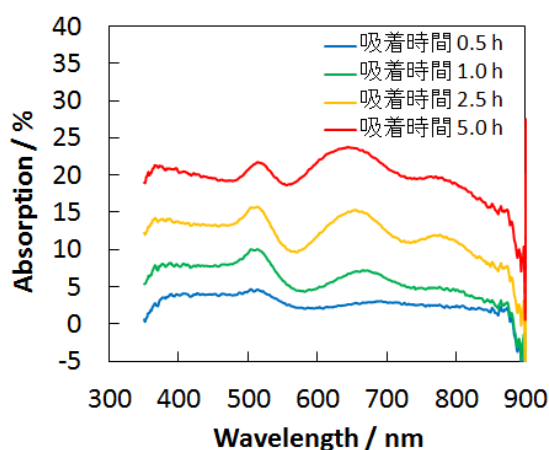


図3-1 吸着時間を変化させた直径40 nm金ナノ粒子担持ITO基板の吸収スペクトル (ITO基板の吸収を差し引いた結果)

3-2-2-1-b. AFMによる表面形状の測定

図3-2のように粒子溶液をキャストした後の放置時間が増えるほど、粒子の吸着量や、凝集した粒子の量が増えた。

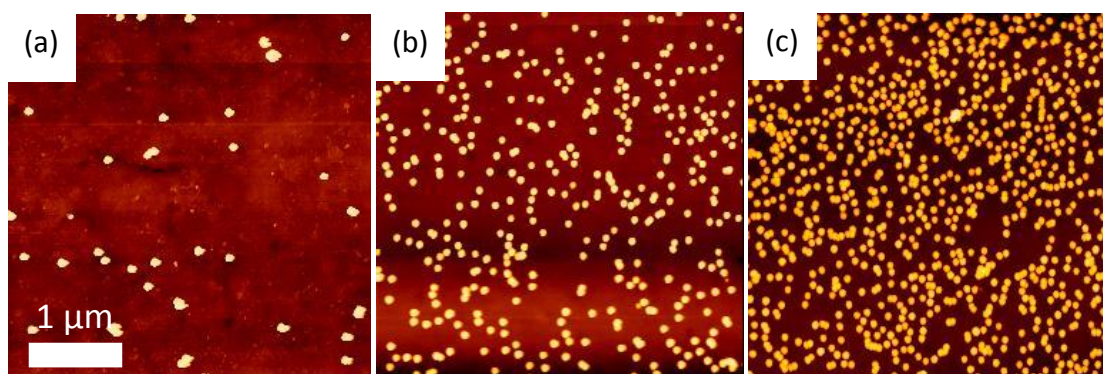


図3-2 直径40 nm金ナノ粒子担持(粒子の総断面積/ITOの投影面積 = (a) 0.01, (b) 0.13, (c) 0.19)ITO基板のAFM像

3-2-2-2 粒子サイズ依存性の検討に用いた試料

金属ナノ粒子はその粒径によって光吸収強度や吸収波長、表面電場強度やその染み出し長が異なる。そのため、色素増感光電流増強に対して、適した金属ナノ粒子の粒径が存在すると考えられる。そこで、増強度の粒子サイズ依存性を調べるにあたり、増強度の粒子・色素間距離依存性に関する検討の結果得られた最適な酸化チタン膜厚約10 nmを用いて、金ナノ粒子直径100 nm、40 nmの結果に加えて15 nm, 150 nmの粒子についても検討を行った。

3-2-2-2-a. 吸収スペクトルの測定

ITOの投影面積に対するナノ粒子の総断面積の比率は直径150 nm、100 nm、40 nm、15 nmの粒子でそれぞれ0.0294、0.0304、0.0311、0.0290であった。これらの試料の吸収スペクトルを図3-3に示す。

図3-1で示した直径100 nm、40 nmの金ナノ粒子の光吸収スペクトルと同様に、直径150 nmと15 nmの金ナノ粒子を担持したITOガラス基板でも、約520 nmにピークを持つ金ナノ粒子のプラズモン共鳴に基づく光吸収が観測された。また、ナノ粒子の総断面積がほぼ同じであるにも関わらず、100 nm金ナノ粒子が最も大きな光吸収を示した。

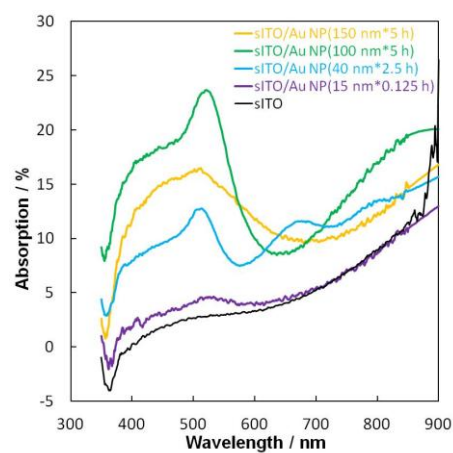


図3-3 ITO被覆ガラス基板上に吸着させた直径150 nm、100 nm、40 nm、15 nmの金ナノ粒子の吸収スペクトル

3-2-2-2-b. AFMによる表面形状の測定

2-2-3-b. と同様の方法で金ナノ粒子の吸着密度を算出した。

3-3 酸化チタン薄膜による被覆

3-3-1 実験方法

3-3-1-a. Spray Pyrolysis 法による酸化チタンの製膜

2-3-2 と同様の手順で酸化チタン薄膜の被覆を行った。第 2 章で、増強に適した酸化チタン膜厚は約 10 nm であることがわかった。噴霧するスプレー溶液である titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) の 2-propanol 溶液を濃度 74 mM とした。

3-2-1-b. 吸収スペクトルの測定

2-2-2-d. と同様の条件、方法を用いた。

3-2-1-c. SEMによる表面形状の測定

2-2-2-f. と同様の条件、方法を用いて基板表面を測定した。

3-3-2 結果と考察

3-2-2-a. 吸収スペクトルの測定

図 3-4 の吸収スペクトルからわかるとおり、酸化チタン薄膜で被覆を行うことで、520 nm の吸収ピークが 580 nm に長波長シフトした。キャスト時間を増やすと、580 nm 程度の吸収ピークが増大した。長波長にみられた凝集した粒子や、近接した粒子の LSPR は、吸収が小さくなったり、短波長側にシフトした。これは、加熱処理を行ったことで、粒子同士が融合して 1 つの粒子となったためだと考えられる。

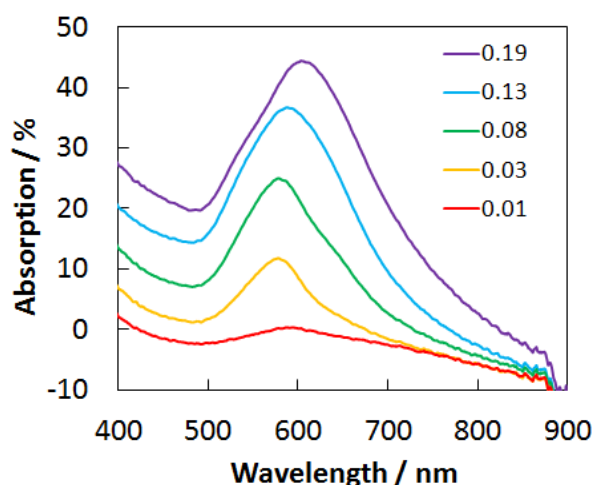


図3-4 吸着時間を変化させた直径40 nm金ナノ粒子担持ITO基板に酸化チタン薄膜を被覆した試料の吸収スペクトル(酸化チタン薄膜被覆ITO基板の吸収を差し引いた結果)

3-3-2-b. SEMによる表面形状の測定

図3-5に酸化チタン被覆後の基板の表面SEM像を示す。

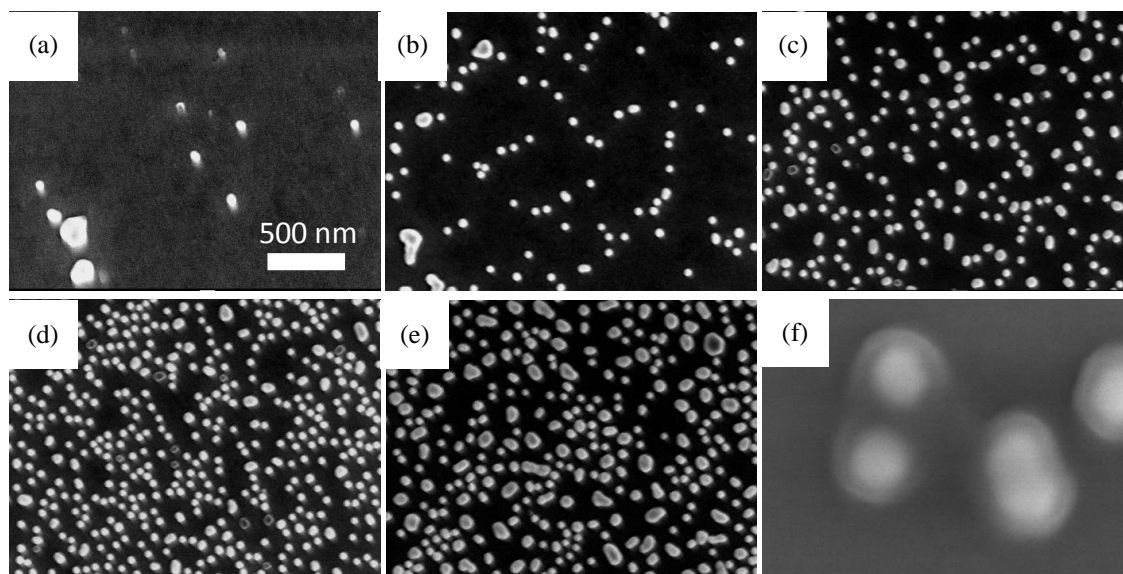


図3-5 直径40 nm金ナノ粒子担持(粒子の総断面積/ITOの投影面積 = (a) 0.01, (b) 0.03, (c) 0.08, (d) 0.13, (e) 0.19)ITO基板に酸化チタンを被覆(膜厚約10 nm)した後の表面SEM像。(f) 凝集粒子の拡大像

加熱処理を行い、酸化チタン被覆をした後は、粒子密度が増えるほど凝集した粒子が多くなっていた。また、一部の粒子は熱処理によって融合していた。

3-4 酸化チタンへのルテニウム錯体色素の吸着

2章では、金ナノ粒子のLSPR波長(波長520 nm程度)と近い位置に吸収ピークを持つ、N719色素(レッドダイ)を用いて検討を行った。しかし、金属ナノ粒子同士のカップリングに基づく光吸収は、より長波長側(700 nmや850 nm)に存在する。そこで、N719色素よりも、さらに長波長まで光吸収を持つ、N749色素(ブラックダイ、Solaronix)を用いて検討を行うこととした。

3-5 光電気化学測定による評価

3-5-1 電気化学測定用セル

3-2 から 3-4 までで作製した ITO/金ナノ粒子/TiO₂/Dye 基板を作用極として、ヨウ素系電解液と対極を組み合わせ、薄層の光電気化学測定用セルを組み立て、その光電気化学特性を評価した。

3-5-2 実験方法

3-5-2-a. 光電気化学測定用セルの組み立て

2-5-2-a.と同様の方法で作製した。

3-5-2-b. 光電気化学測定

2 章で用いた光源よりもさらに長波長の測定に適した、以下のセットアップで測定を行った。

光源: LAX-102 (朝日分光)

白色光照射: 上記光源にロングパスフィルターSCF-50S-48Y (シグマ光機) を装着し、波長 480 nm 以上、光強度 100 mW cm⁻²とした。

単色光照射時: 上記光源に半値幅 10 nm のバンドパスフィルター (朝日分光) を装着、波長 460 nm 以上 900 nm 以下、光子数は 6×10^{15} photons cm⁻² s⁻¹とした。

ポテンショスタット: SI 1280B(ソーラートロン)

3-5-3 結果と考察

3-5-3-1 粒子密度依存性の検討

基板上での金ナノ粒子の吸着密度を増やしていくと、金ナノ粒子同士の距離が近づいたり、さらには加熱処理時に粒子が融合することで異方性の高い粒子ができたりする。この現象に着目し、意図的に粒子の吸着密度を増やし、その近接した粒子や異方性粒子による、色素増感光電流の増強効果を検証した。

3-5-3-1-a.光電気化学応答

図 3-6 に示すような光電流応答が得られた。

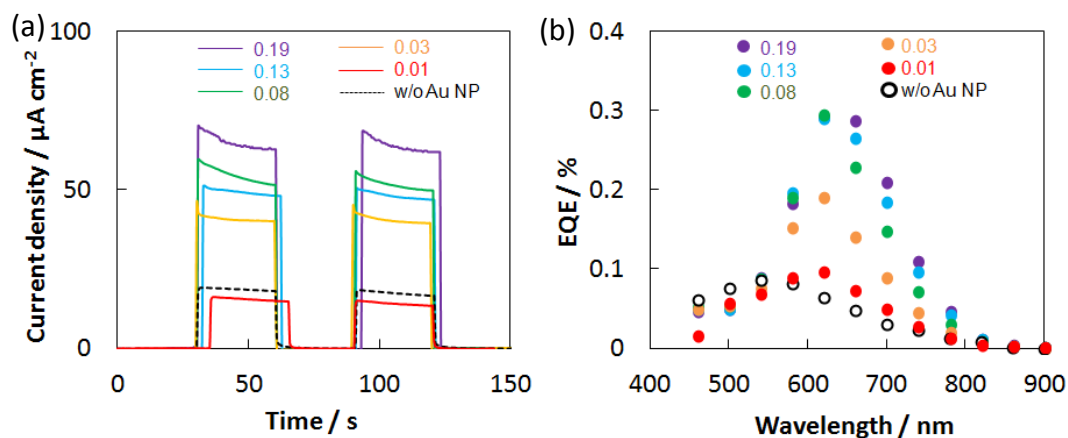


図 3-6 異なる吸着密度(0.01 - 0.19)の直径 40 nm 金ナノ粒子を担持した電極を用いた光電気化学測定の結果。(a)短絡光電流、(b)EQE アクションスペクトル

3-5-3-1-b. 短絡光電流の検討

図 3-6a から、金ナノ粒子の吸着密度が増えるほど増強係数が向上することがわかった。これは主に金ナノ粒子の総量が増えた事に起因するものだと考えられる。

3-5-3-1-c. アクションスペクトルの検討

図 3-6b から得られたアクションスペクトルより、光電流増強係数アクションスペクトルを求め、図 3-7 に示した。金ナノ粒子の吸着密度が高くなるほど増強係数が増加し、ピークが長波長側へシフトした。これは、カップリングや異方性のある粒子の光吸収が、単体の粒子に比べて長波長側にあるためだと考えられる。

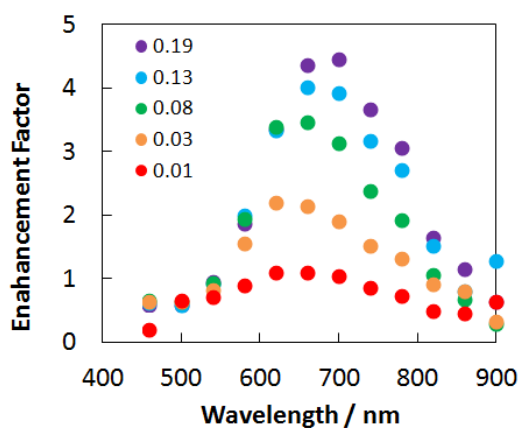


図 3-7 異なる吸着密度(0.01 - 0.19)で吸着した金ナノ粒子(直径 40 nm)を用いた場合の光電流増強係数アクションスペクトル

3-5-3-2 粒子サイズ依存性の検討

局在表面プラズモン共鳴ピーク波長は、粒子サイズが大きくなるほど長波長側へシフトし、ブロードな形状になることが知られている。金ナノ粒子による蛍光強度の増強に関する報告では、金ナノ粒子サイズが大きいほど、蛍光強度の増強が大きいことがわかっている^[1]。そのため、色素増感光電流増強においても、粒子サイズに依存する可能性がある。そこで、先述の平均粒子直径 40 nm と 100 nm の金ナノ粒子の他に直径 15 nm と 150 nm の金ナノ粒子も用いることで、粒子サイズに対する依存性を検証した。

3-5-3-2-a.光電気化学応答

図 3-8 に示すような光電流応答が得られた。

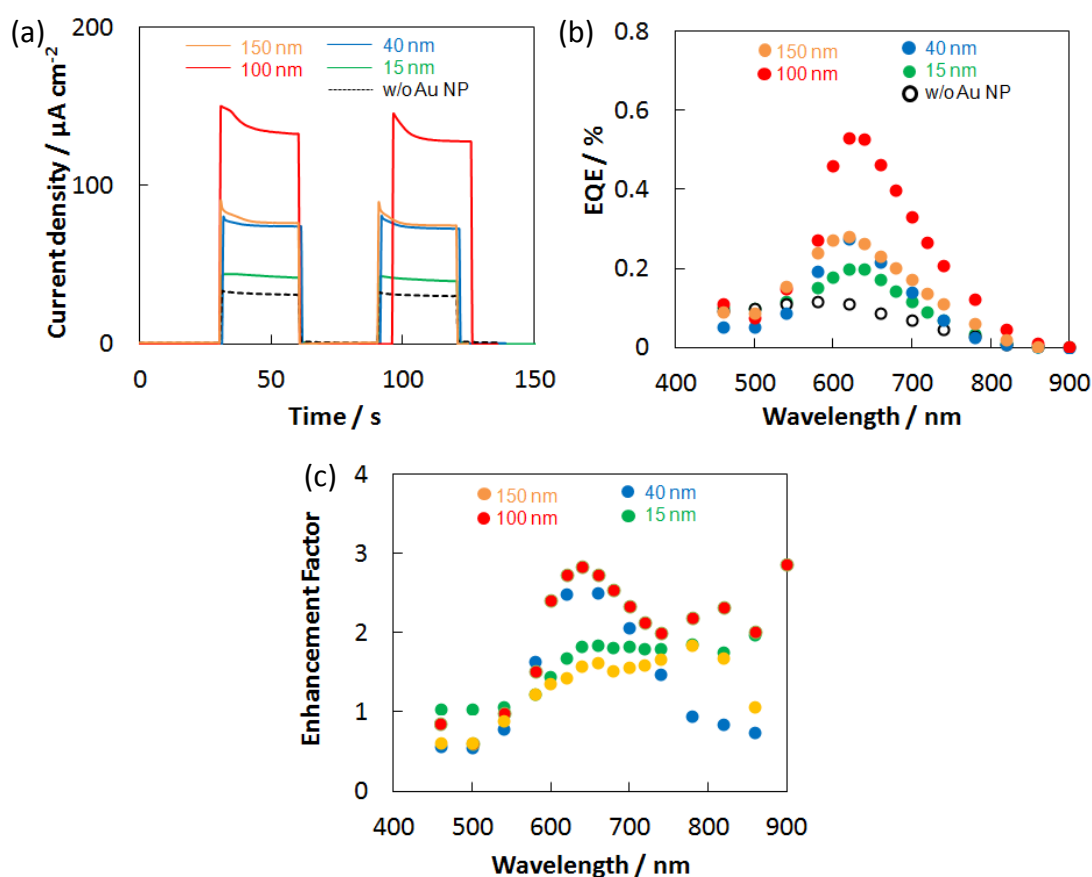


図 3-8 直径 150 nm、100 nm、40 nm、15 nm の金ナノ粒子を用いた光電気化学測定の結果。(a)短絡光電流、(b)EQE アクションスペクトル、(c)光電流増強係数アクションスペクトル

3-5-3-2-b. 短絡光電流の検討

図 3-8a のように、480-700 nm の白色光照射によって、どの粒径の金ナノ粒子が吸着している基板でも、光電流が増強された。これらの結果を金ナノ粒子の粒径に対して図 3-9 のようにプロットすると、粒子径 100 nm > 40 nm > 150 nm > 15 nm の順で光電流の増強係数が大きかった。粒子の総断面積／ITO の投影面積はいずれも約 0.03 とした(3-2 参照)。ここで、白色光照射下でのデータによって評価したのは、波長によって粒径依存性が違うこと、および 750 nm より長い波長域では光電流が小さく、増強係数の誤差が大きいと考えられることによる。

また、3-6 節で述べる FDTD 法によるシミュレーションでは、単一粒子の横方向の酸化チタン表面における電場強度は粒子径 40 nm > 100 nm > 150 nm > 15 nm の順で大きかった(図 3-14)。しかし、等距離(表面間距離)に配置したカップリング粒子では、それが変化し、粒子径 100 nm > 150 nm > 40 nm > 15 nm の順で大きかった(図 3-14)。このことから、図 3-9 の場合では、粒子同士のカップリング効果がある程度表れていると考えられる。

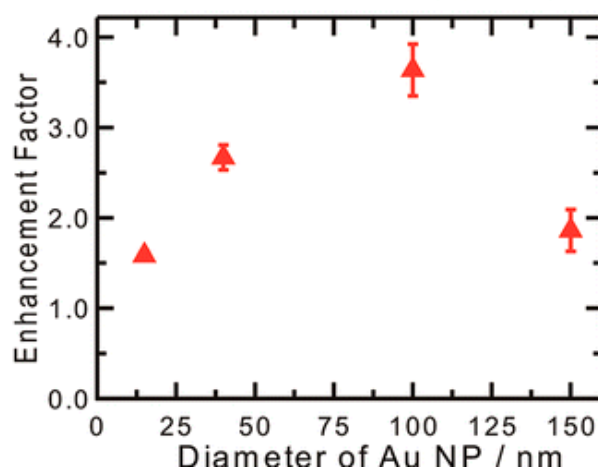


図 3-9 白色光照射下における光電流増強係数の金ナノ粒子の粒径に対する依存性(図 3-8a から)

次に、各吸着密度における光電流増強係数について、直径 40 nm と 100 nm の粒子を用いて比較を行った(図 3-10)。吸着密度が高いときは、図 3-8 の結果と同様に、直径 100 nm の粒子のほうが直径 40 nm の粒子よりも高い増強度が得られる。しかし

粒子密度が減少するにつれて、途中で逆転し、粒子密度が 0.01 のときでは、直径 40 nm の粒子を用いた方が大きな光電流増強が得られた。これは、粒径の大きなナノ粒子の方が、酸化チタン表面の電場の染み出し長が長いことで、粒子同士のカップリングが生じやすく、大きな光電流増強が生じたためだと推察される。3-6 節で述べる FDTD 法によるシミュレーションでも、10 nm 以下の等距離で配置したナノ粒子のカップリング電場強度は、粒子径 100 nm > 40 nm となった。

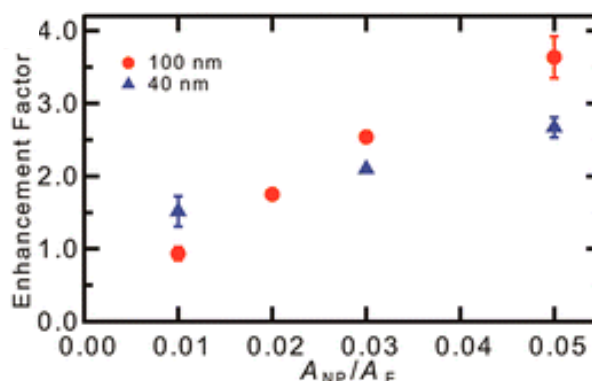


図 3-10 白色光照射下における、光電流増強係数の金ナノ粒子の粒径に対する依存性と粒子密度の関係

3-5-3-2-c. アクションスペクトルの検討

図 3-8e に示す光電流増強係数のアクションスペクトルから、いずれの粒径の金ナノ粒子を用いた場合でも、主に単一粒子のプラズモン共鳴に帰属される 640 nm 付近にピークが確認された。また、波長 750 nm よりも長波長側の増強は凝集により生じた異方性粒子や近接した粒子どうしのカップリングによるものだと考えられる。白色光照射は 480-700 nm の範囲で行っているため、このような異方性やカップリングの効果はあまり寄与していないと考えられる。

3-5-3-2-d. 先行研究との比較

蛍光増強の粒子サイズ依存性では粒径約 20 - 100 nm の金ナノ粒子について検証しており、その範囲では、粒子サイズが大きいほど蛍光増強度が大きいという結果であり^[2]、色素増感光電流増強と同様の傾向であった。直径 150 nm の粒子は直径 100 nm の粒子に比べて光吸収も減少しており、散乱が強いことなどのため、色素増感光電流の増強係数も低下したと考えられる。

3-6 有限時間領域差分法による評価

3-6-1 実験方法

2-6-2 と同様の条件、方法を用いた。

グリッド幅: 1-2 nm、ガラス厚み: 300 nm、ITO 厚み: 150 nm、酸化チタン厚み: 10 nm、
金ナノ粒子直径: 15, 40, 100, 150 nm、ナノ粒子同士のギャップ距離: 10 - 30 nm

3-6-2 結果と考察

金ナノ粒子のプラズモン電場の分布を確認するために、15, 40, 100, 150 nm 金ナノ粒子を酸化チタン膜厚 10 nm でコートしたときの FDTD 法によるシミュレーションを行った。また一粒子だけでなく、同じ粒径の粒子同士を近距離に配置した、カップリングが生じた際のシミュレーションも行った。電場強度が最大となる波長における電場強度の分布を図 3-11 に示す。

粒子の横方向の酸化チタン表面における電場強度は粒子径 $40\text{ nm} > 100\text{ nm} > 150\text{ nm} > 15\text{ nm}$ の順で大きかった。しかし、等距離（表面間距離）に配置したカップリング粒子では、単一粒子だけの場合よりも大きな局在電場が生じていることがわかった。

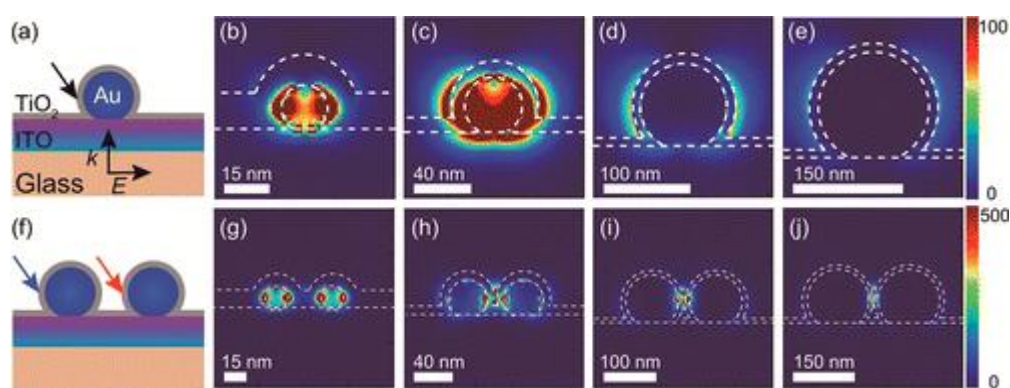


図 3-11 FDTD 法によって得られた 15, 40, 100, 150 nm 金ナノ粒子の(a-e)単一粒子と、(f-j)粒子同士のカップリングが生じた場合での電場分布(酸化チタン膜厚 10 nm、ナノ粒子同士のギャップ距離: 2 nm)。

直径 40 nm の粒子を用いた場合の一粒子と、カップリング粒子の外側と内側の局在電場の照射光波長依存性を図 3-12 に示す。

金ナノ粒子の局在電場のピークは波長 620 nm である。ナノ粒子間の距離が近づくほど、ナノ粒子の外側と内側の局在電場強度はともに長波長側にシフトした。粒子密度が多くなるほど、光電流増強係数（図 3-7）が長波長にシフトしながら大きくなるのと同

様の傾向が観測された。このことから、粒子密度を増やすことで、粒子同士のカップリング効果によって光電流増強が生じることがわかった。

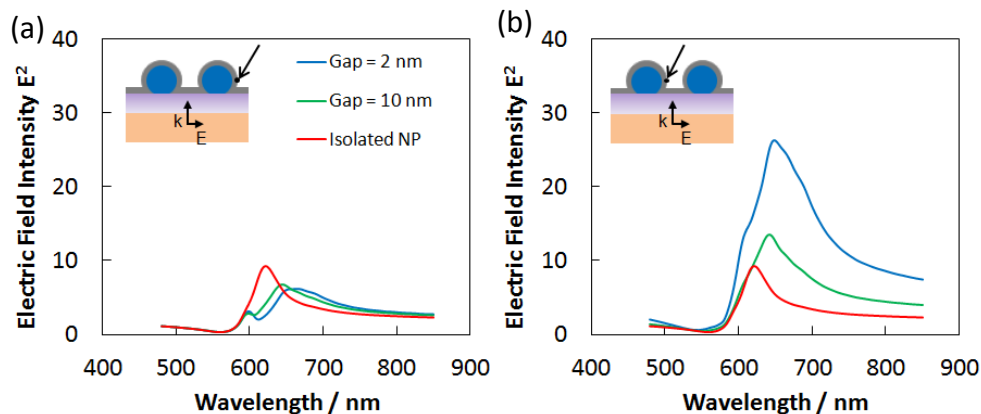


図 3-12 直径 40 nm 金ナノ粒子の(a)外側と(b)内側の局在電場強度スペクトル(酸化チタン膜厚 10 nm、ナノ粒子同士のギャップ距離:2、または 10 nm)。

次に、カップリング効果が生じた場合、粒子同士の距離が、局在電場強度の大きさに与える影響について図 3-13 に示す。外側の局在電場強度はあまり粒子間距離に依存せず、どの距離でも、直径 40 nm の粒子が最も大きな局在電場強度を示した。一方で、粒子同士の内側のカップリング効果の場合は、粒子間距離に大きく依存するうえ、粒子同士の距離によって、局在電場強度の粒径依存性も異なることがわかった。

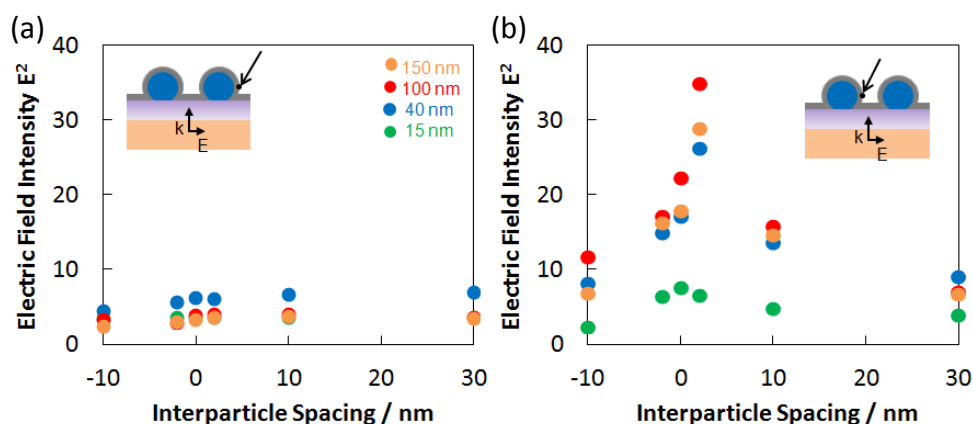


図 3-13 FDTD 法によって得られた 15, 40, 100, 150 nm 金ナノ粒子の粒子同士のカップリングが生じた場合での電場強度の最大値。(a)外側と(b)内側。(酸化チタン膜厚 10 nm、ナノ粒子同士のギャップ距離-10 - 30 nm)。

粒子同士の距離を変化させ、局在電場強度の強さと粒径の関係についてまとめた(図 3-14)。粒子の横方向の酸化チタン表面における電場強度は単一粒子の場合は、粒子径 $40\text{ nm} > 100\text{ nm} > 150\text{ nm} > 15\text{ nm}$ の順で大きかった。しかし、等距離に配置したカップリング粒子では、距離が近づくほど、粒径の大きなナノ粒子の局在電場が大きく変化し、距離が 10 nm 以下では、粒子径 $100\text{ nm} > 150\text{ nm} > 40\text{ nm} > 15\text{ nm}$ の順で大きかった。

このことから、粒子密度が増えるほど、粒径の大きな金ナノ粒子の光電流増強係数が増大するという結果は、電場強度の増大によって説明できることがわかる。

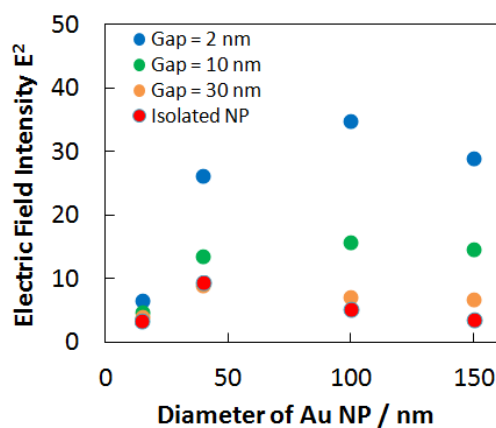


図 3-14 単一粒子とカップリング粒子における、電場強度の粒子サイズ依存性(FDTD 計算による)

3-7 結論

金ナノ粒子の吸着密度を増やすことで、凝集または融合した粒子の異方性の効果や、近接した粒子のカップリングの効果によって光電流の増強をより長波長側にシフトでることがわかった。また、直径 150 nm、100 nm、40 nm、15 nm の金ナノ粒子を用いて光電流の増強係数のサイズ依存性を検討したところ、カップリング効果がみられる条件においては、100 nm の粒子が最も増強に適していることがわかり、約 5.4 倍の光電流増強係数が得られた。

3-8 参考文献

- [1] O. Stranik, R. Nooney, C. McDonagh, B. D. MacCraith, *Plasmonics* **2006**, 2, 15.
- [2] P. Anger, P. Bharadwaj, L. Novotny, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96.

第 4 章

量子ドット増感光電流の増強

量子ドットサイズ、金属ナノ粒子-量子ドット間距離、金属ナノ粒子形状の効果について

4-1 緒言

4 章では、金ナノ粒子の量子ドット増感太陽電池への導入を行い、量子ドット増感光電流の LSPR による増強について検討した。色素増感系の場合と同様に、量子ドット-金属ナノ粒子間距離の効果について検証し、その量子ドットサイズ依存性についても調べた。さらに、光電流増強に対するナノ粒子形状の効果についても調べた。

まず 2 章と同様に、ITO 電極に金ナノ粒子を担持して TiO_2 で被覆し、Pb イオンを含む溶液および S イオンを含む溶液を交互にスピncコートすることで、いわゆる SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) 法により、光増感剤として PbS 量子ドットを析出させた。このとき、SILAR 法のスピncコート回数を変えることで、 TiO_2 膜上に析出する PbS 量子ドットのサイズを制御した。2 章での検討と同様に、光電流増強係数に対する量子ドット-金属ナノ粒子間距離の効果について、間に挟んだ酸化チタン膜厚を変化させることで制御した。

次に、電析法によって作製した異方性金ナノ粒子を用いて、可視から近赤外領域での光電流増強波長域の制御を試みた。異方性金ナノ粒子は加熱に弱いため、酸化チタン (TiO_2) の代わりに、100 °C 程度の低温で焼成できる酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜により被覆し、PbS 量子ドット増感光電流の増強スペクトルを得た。

4-2 金ナノ粒子の固定化

4-2-1 実験方法

4-2-1-a. 前処理

2-2-2-a.と同様の条件、方法を用いた。

4-2-1-b. シランカップリング剤による化学修飾

2-2-2-b.と同様の条件、方法を用いた。

4-2-1-c. 化学合成した金ナノ粒子の固定化

2-2-2-c.と同様の方法を用いた。

なお、クエン酸を保護剤とした金ナノ粒子は、平均粒子直径100 nmのコロイド溶液(田中貴金属)を用いた。

4-2-1-d. 電析法による異方性金ナノ粒子の析出

既報^[1]にしたがい、近赤外光域で LSPR を示す異方性金ナノ粒子を ITO 上に電析

で作製した。電解液に 2 mM テトラクロロ金酸、0.125 mM L-システイン、0.5 M 硫酸水溶液を脱気したもの、対極に Pt ワイヤ(螺旋状)、作用極に洗浄した ITO を用いて 3 電極セルを作製し、0 V vs. Ag|AgCl の電位を 15 秒、または60 秒間印加した。電析後、基板を純水ですすいだ。

4-2-1-e. 吸収スペクトルの測定

2-2-2-d.と同様の条件、方法を用いた。

4-2-1-f. AFMによる表面形状の測定

2-2-2-e.と同様の条件、方法を用いて基板表面を測定した。

4-2-2 結果と考察

4-2-2-1 量子ドットサイズ、金属ナノ粒子-量子ドット間距離依存性の検討に用いた試料

3章で金ナノ粒子を用いて光電流の増強係数のサイズ依存性を検討したところ、カップリング効果がみられる条件においては、100 nmの粒子が最も増強に適していることがわかった。カップリングが生じた金ナノ粒子は、可視-近赤外域にプラズモン共鳴を示すため、量子ドット増感光電流の増強に対しても、より長波長域での光電流増強を観測するのに適していると考えた。そこで、直径100 nmの金ナノ粒子を量子ドットサイズ、金属ナノ粒子-量子ドット間距離依存性の検討に用いることとした。このとき、3章の粒子サイズ依存性の検討と同様に、粒子の吸着密度は0.03とした。

4-2-2-2 金属ナノ粒子形状の効果についての検討に用いた試料

金属ナノ粒子はその形状によって、吸収波長が大きく変化する。そのため、光電流を増強する波長域を、金属ナノ粒子の形状によって制御できると考えられる。そこで、析出時間によって異方性を容易に制御できる電析法を用いて、異方性金属ナノ粒子を作製した。

4-2-2-2-a. 吸収スペクトルの測定

平均粒子直径100 nmの球状金ナノ粒子と、電析法で作製した異方性金ナノ粒子の吸収スペクトルを図4-1に示す。

プラズモン共鳴に基づく光吸収について、球状金ナノ粒子は約520 nmにピークを持

ち、電析時間が15秒の異方性金ナノ粒子は波長900 nm程度の長波長側に吸収ピークが観測された。また、電析時間を60秒と長くすると、光吸収ピークは波長1100 nmへとさらにシフトした。

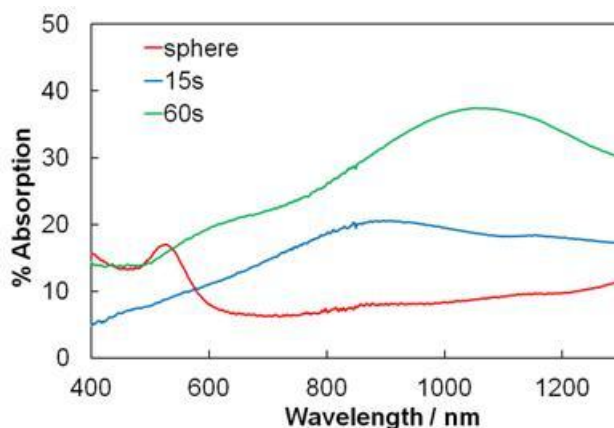


図4-1 ITO被覆ガラス基板上に固定化した、平均直径100 nm球状金ナノ粒子と電析法で作製した異方性金ナノ粒子（電析時間15, 60 s）の吸収スペクトル

4-2-2-2-b. AFMによる表面形状の測定

電析時間による異方性金ナノ粒子の形態変化をAFMで観察した結果を、図4-2に示す。電析時間が15秒の条件で作製した場合は、基板上に200 nm程度の幅を持った粒子が20個程度の突起持っていることがわかった。電析時間を60秒としたときは、突起の数が少なくなり、ひとつひとつがさらに長く太くなっていることがわかった。電析時間が長くなるほど、突起部分での金ナノ粒子の成長が促され、より異方性が大きくなることで、吸収ピークも長波長側にシフトしたと考えられる。

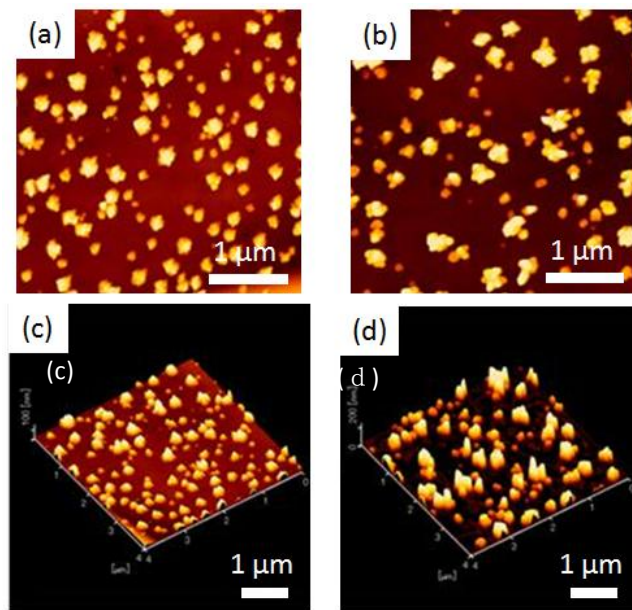


図4-2 ITO被覆ガラス基板上に電析法で作製した異方性金ナノ粒子の表面AFM像。
(a)(b)電析時間15 s、(c)(d)60 s

4-3 酸化チタンや酸化亜鉛薄膜による被覆

4-3-1 実験方法

4-3-1-a. Spray Pyrolysis 法による酸化チタンの製膜

2-3-2 と同様の手順で酸化チタン薄膜の被覆を行った。噴霧するスプレー溶液である titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) の 2-propanol 溶液は濃度を 7 - 374 mM の間で制御した。

4-3-1-b. Spray Pyrolysis 法による酸化亜鉛の製膜

2-3-2 と同じ装置、同様の操作で ZnO 薄膜を作製した。不活性ガス(N₂)雰囲気下で ジエチル亜鉛(1 M、n-ヘキサン溶液)を n-ヘキサンでさらに希釈し、0.1 M の濃度で前駆体溶液を調製した^[2]。ホットプレートに 100 °C に加熱し、約 60 秒後に前駆体溶液を噴霧した。噴霧時間は 40 秒とした。

4-3-1-c. 吸収スペクトルの測定

2-2-2-d. と同様の条件、方法を用いた。

4-3-1-d. AFMによる表面形状の測定

2-2-2-f. と同様の条件、方法を用いて基板表面を測定した。

4-3-2 結果と考察

4-3-2-1 量子ドットサイズ、金属ナノ粒子-量子ドット間距離依存性の検討に用いた試料

2章で、厚さ3-35 nmの酸化チタン薄膜を用いて光電流増強係数の金ナノ粒子-色素間距離（酸化チタン膜厚）依存性を検討した。そこで、本検討でも、直径100 nmの金ナノ粒子を厚さ3-35 nmの酸化チタン薄膜によってそれぞれ被覆を行い、金属ナノ粒子-量子ドット間距離依存性を検討した。

4-3-2-2 金属ナノ粒子形状の効果についての検討に用いた試料

2、3章では、結晶性の高いアナターゼ型 TiO₂ 膜を用いて金ナノ粒子を被覆してきたが、基板を 450 °C という高温で熱する必要がある。このような高温下では、異方性を持つ金ナノ粒子は加熱により異方性を失い球状に近い形状へと変化することが知られている^[3]。これは、金がナノ粒子になることでバルクに比べて比表面積が増え、タンマ

ン温度が低下するためである。低温度でも原子の拡散が生じやすくなり、異方性の高い粒子は熱力学的に安定な球状に変化する。そこで、 TiO_2 と同様にワイドバンドギャップ n 型半導体で、比較的低温で焼成できることが報告されている ZnO による被覆を検討した。

4-3-2-2-a. 吸収スペクトルの測定

電析によって作製した異方性金ナノ粒子のスペクトルと、 ZnO 被覆に必要な 100°C 、30 分間の加熱を行ったあとの異方性金ナノ粒子のスペクトルを図 4-3a に示す。

電析直後は波長 1065 nm に大きな吸収ピークが見られ、さらに波長 600 nm 付近に小さな吸収ピークが見られた。この基板を加熱した後では、波長 1065 nm の吸収ピークは失われ、波長 600 nm にだけ吸収ピークが見られた。そのため、異方性金ナノ粒子に基づく長波長側の吸収ピーク強度が、加熱によって小さくなることがわかった。

一方で、 ZnO 被覆した異方性金ナノ粒子の吸収スペクトル(図 4-3b)では、スプレーパイロリシス法による ZnO 被覆の操作をした際に 100°C で 30 分加熱しているが、長波長側の吸収ピーク(波長 1050 nm)がほとんど減衰せず、電析直後と ZnO 被覆後の吸収ピーク波長がほぼ一致した。したがって、 ZnO 被覆は電析した金ナノ粒子の異方性を保つテンプレートのような役割を果たし、 100°C の加熱後も吸収スペクトルが大きく変化しなかったと考えられる。

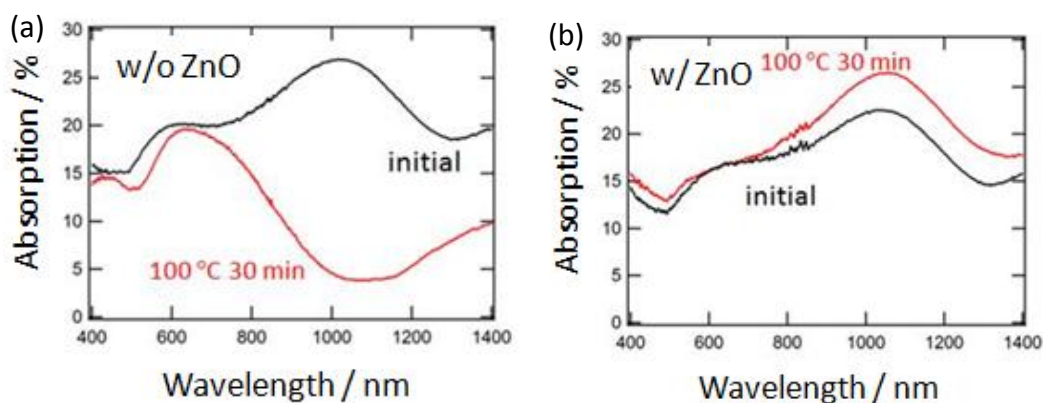


図4-3 異方性金ナノ粒子の吸収スペクトル。(a) ZnO 被覆なし(100°C 、30分加熱) (b) ZnO 被覆あり(100°C 、30分加熱)後

4-3-2-2-b. AFMによる表面形状の測定

電析によって作製した異方性金ナノ粒子と、 100°C 、30分間加熱後、 ZnO 被覆後の

異方性金ナノ粒子の表面像をAFMによって観察した（図4-4）。

電析時間が60秒の条件で作製した場合は、ひとつの粒子につき10個程度の突起が見られたのに対し、加熱後はひとつの粒子につき8個程度の突起が見られた。加熱によりやや粒子の異方性が失われたということができ、これはスペクトル(図4-3)の結果と一致する。

一方で、ZnO被覆した異方性金ナノ粒子は異方性が電析後に比べてほとんど変化していなかった。吸収スペクトルの結果と同様に、金ナノ粒子の異方性がZnO薄膜によって保護されていることが示唆された。金属ナノ粒子のプラズモン共鳴において、特に突起部分では局在電場が非常に強くなるといわれており^[1]、異方性のある金属ナノ粒子によって、球状粒子よりもさらに大きな光電流増強が期待できる。

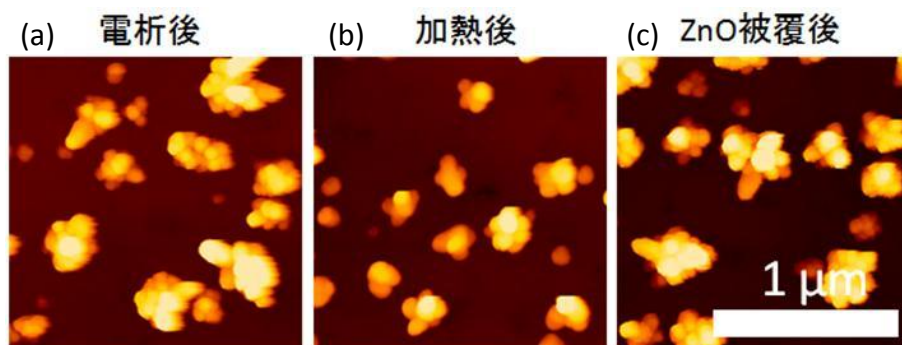


図4-4 異方性金ナノ粒子の表面AFM像。(a) 電析直後、(b) ZnO被覆なし(100 °C、30分加熱) (c) ZnO被覆あり(100 °C、30分加熱)後

4-4 酸化チタンや酸化亜鉛上への量子ドットの析出

4-4-1 PbS 量子ドット

3 章では、金ナノ粒子同士のカップリング(吸収ピーク=700 nm、850 nm)に基づく光電流増強について、長波長まで光吸収を持つ N749 色素(ブラックダイ)を用いて検討を行った。異方性のある金ナノ粒子は光吸収ピークがさらに長波長(1100 nm)にあるため、より長波長域に光吸収を持つ光増感剤として、PbS 量子ドットを用いて検討を行うこととした。

4-4-2 実験方法

4-4-2-a. SILAR 法による PbS 量子ドットの析出

TiO₂ や ZnO で被覆した基板の上に、以下の手法で SILAR 法(Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction method)^[4-6]によって半導体ナノ粒子を作製した。

1. カチオンの溶液に 5 mM Pb(NO₃)₂ 水-メタノール(体積比 1:19)、アニオン溶液に、5 mM Na₂S 水-メタノール(体積比 1:19)溶液を調整した。
2. カチオン溶液→メタノール→アニオン溶液→メタノールを 1 サイクルとして、基板の上に溶液を滴下して 2 - 10 サイクルのスピンコート (1500 rpm、20 秒)を行った。

SILAR 法では、カチオンの溶液とアニオンの溶液を交互に基板の上にスピンコートし、基板表面に吸着したイオン同士を反応させることで難溶性塩の粒子を合成する。メタノールによって洗浄する操作を入れることで、余剰に吸着したイオンを取り除きながら、PbS 量子ドットを作製した。

4-4-2-b. 吸収スペクトルの測定

2-2-2-d.と同様の条件、方法を用いた。

4-4-2-c. AFM による表面形状の測定

2-2-3-b.と同様の条件、方法を用いて基板表面を測定した。

4-4-2-d. SEM による表面形状の測定

2-2-2-f.と同様の条件、方法を用いて基板断面を測定した。

4-4-2-e. ICP-MS による吸着量の測定

ITO/Au NP/(TiO₂ or ZnO)電極は金ナノ粒子による凹凸の影響で、ITO/(TiO₂ or ZnO)電極よりも大きな表面積を持つため、両方の電極表面の PbS 量子ドットの吸着量が違う可能性が考えられる。そこで、以下の手法に従って電極表面の PbS 量子ドットを脱離させて誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)により定量した。

1. ニトフロンテープを用いて ITO/(TiO₂ or ZnO)/PbS および ITO/Au NP/(TiO₂ or ZnO)/PbS 電極表面に 0.5 cmφ (面積 0.196 cm²) 分を除いてマスキングした。
2. 0.1 M HNO₃ 水溶液 3 mL 中にマスキングした基板を入れ、3 日間静置した。
3. HNO₃ 水溶液に含まれる Pb 原子の濃度を ICP-MS 装置(SPQ9000、日立ハイテクサイエンス)によって定量し、水溶液中の Pb 濃度を決定した。その濃度比から、ITO/Au NP/(TiO₂ or ZnO)電極、ITO/(TiO₂ or ZnO)電極表面の PbS 量子ドット吸着量比を見積もった。

4-4-3 結果と考察

4-4-3-a. 吸収スペクトルの測定

バルクの PbS はバンドギャップが約 0.41 eV であり、これは波長 3000 nm に相当する^[7]。酸化チタン薄膜上に、SILAR 法によってそれぞれ 2, 5, 10 cycle で作製した PbS 量子ドットの吸収スペクトルは可視から近赤外領域において光吸収が観測された (図 4-5)。SILAR サイクル数が 2 回のとき、吸収の立ちあがりはおおよそ 1000 nm であり、量子ドットになることで、量子サイズ効果によってバンドギャップが小さくなっていることが示唆される。SILAR 法では、サイクル数を増やすことで、平均粒径を大きくすることができる^[4]。サイクル数が増えるほど、吸収端が長波長側にシフトしていることがわかる。これは量子ドットのサイズが大きくなることで、バンドギャップがバルクの状態に近づいて小さくなったためだと考えられる。

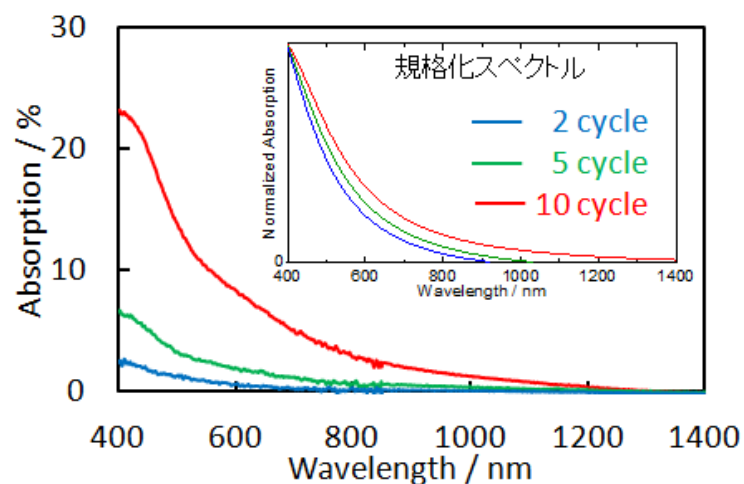


図 4-5 ITO/TiO₂ 膜上に作製した各 SILAR サイクル数における PbS 量子ドットの吸収スペクトル

4-4-3-b. AFM による表面形状の測定

酸化チタン薄膜上に作製した PbS 量子ドットを AFM によって観察した（図 4-6）。AFM 像から直接観察した量子ドットのサイズも、サイクル数が増えるほど大きくなることがわかった。SILAR サイクルが 10, 5, 2 回の場合、それぞれ 15.2 ± 0.7 nm、 9.1 ± 0.5 nm、 5.2 ± 0.2 nm の高さを持つ量子ドットが観察された。

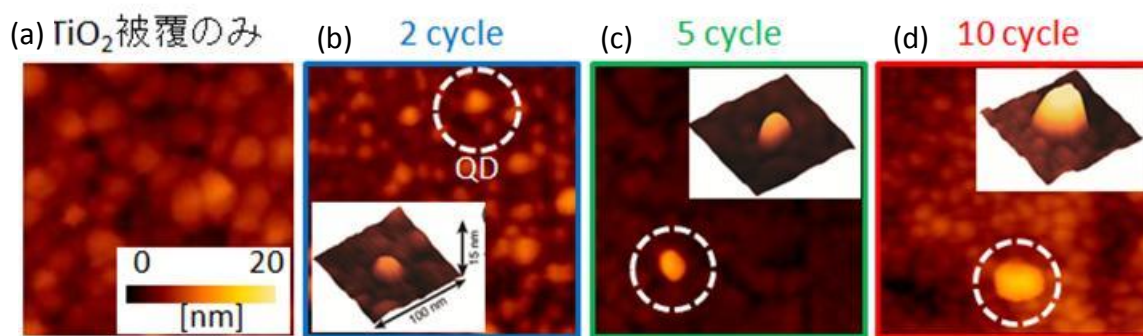


図 4-6 TiO₂ 被覆した ITO 基板上に作製した PbS 量子ドットの表面 AFM 像。(a) TiO₂ 被覆後、SILAR サイクル(b)2、(c)5、(d)10 回後

4-4-3-c. SEM による表面形状の測定

SILAR 法のように、スピンドーターを用いて基板上で直接量子ドットを合成する方法では、基板表面の状態に大きく影響を受ける。たとえば直径 100 nm 程度の金ナノ粒

子を固定化した場合としていない場合では、量子ドットができる場所にばらつきができる可能性がある。そこで SEM 観察によって、酸化チタン被覆した直径 100 nm の金ナノ粒子の上に PbS 量子ドットを析出した基板の観察を行った(図 4-7)。金ナノ粒子の上や側面、金ナノ粒子がない部分にも量子ドットが作製できていることがわかった。また、SILAR サイクル数が増えるほど、量子ドットの吸着密度も増えていることがわかった。

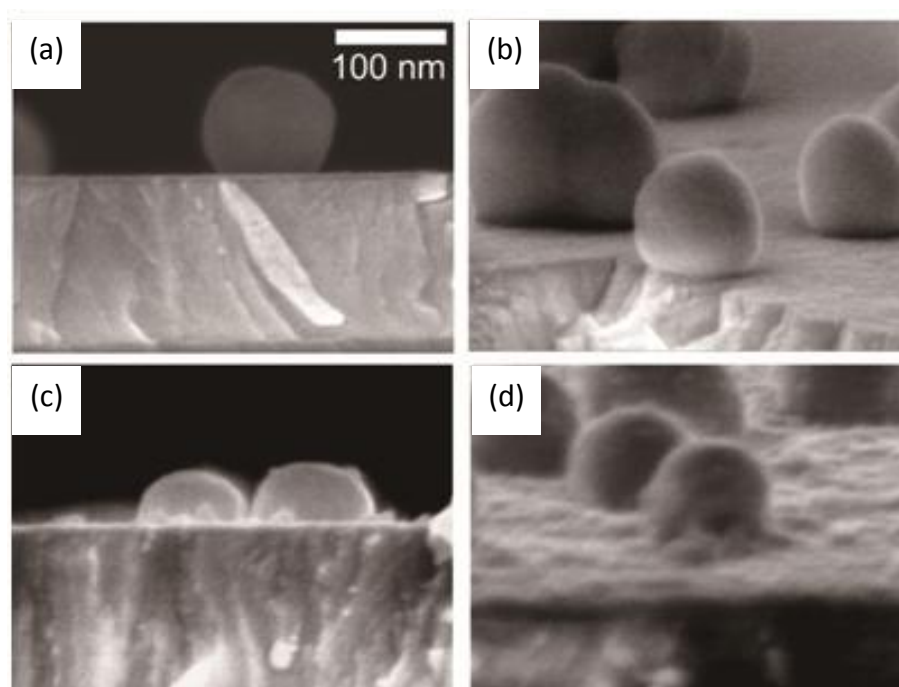


図 4-7 TiO₂ 薄膜で被覆した直径 100 nm 金ナノ粒子担持 ITO 基板上に作製した PbS 量子ドットの表面 AFM 像。(a) TiO₂ 被覆後、SILAR サイクル(b)2、(c)5、(d)10 回後

4-4-3-d. ICP-MS による吸着量の測定

金ナノ粒子導入によって増えた PbS 量子ドットの吸着量比率を ICP-MS により定量した結果を Table 4-1 に示す。ITO/Au NP/(TiO₂ or ZnO)電極表面への吸着量は、ITO/TiO₂ or ZnO 電極表面の吸着量の 1.1-2.8 倍であった。直径 100 nm の球状金ナノ粒子を用いた際は、金ナノ粒子導入によって増えた PbS 量子ドットの吸着量は 1.1-1.3 倍であるのに対し、電析時間を 15 s で作製した異方性金ナノ粒子は PbS の吸着量比は約 1.46 倍と大きくなっていった。さらに電析時間を 60 s と長くしてさらに異方性の大きな金ナノ粒子を導入した場合は、PbS の吸着量比は最大 2.78 倍になった。これは、金ナノ粒子の異方性や吸着量が増えることで、表面積が増加することによるものだと考えられる。今後、光電流増強係数を求める際は、Table 4-1 の結果に基づいて補正して算

出することとした。

Table 4-1 ITO/Au NP/(TiO₂ or ZnO)電極と ITO/(TiO₂ or ZnO) 電極表面の PbS の吸着量比 (NP あり/NP なし)

	SILAR cycle数		
	2	5	10
ITO/100 nm Au NP/TiO ₂	1.11	1.20	1.30
ITO/100 nm Au NP/ZnO		1.09	
ITO/15 s Au NP/ZnO		1.46	
ITO/60 s Au NP/ZnO		2.78	

4-5 光電気化学測定による評価

4-5-1 電気化学測定用セル

4-2 から 4-4 までで作製した ITO/Au NP/(TiO₂ or ZnO)/PbS QD 基板を作用極として、硫化ナトリウム系電解液と対極を組み合わせ、薄層の光電気化学測定用セルを組み立て、その光電気化学特性を評価した。

4-5-2 実験方法

4-5-2-1 量子ドットサイズ、金属ナノ粒子-量子ドット間距離依存性の検討

4-5-2-1-a. 光電気化学測定用セルの組み立て

下記の構成要素を用い、サンドイッチ型セルを組み立てた。

作用極：ITO/Au NP/TiO₂/PbS QD 基板または ITO/TiO₂/PbS QD 基板

対極：300 s 白金スパッタリング(E-1030、日立)を行った ITO 基板(サイズ 100×100×1.1 mm、シート抵抗 10 Ω cm⁻²、甲子光学工業)

電解液：0.1 M Na₂S 水溶液。N₂ で脱気したものを用いた。

スペーサー：50 μm 厚ハイミランフィルム(DuPont) (電極面積 0.196 cm²) ホットプレートで 120 °C に加熱することで作用極および対極と接着した。

4-5-2-1-b. 光電気化学測定

(波長範囲 460–900 nm)

光源:キセノンランプ LAX-102 (朝日分光)

単色光照射: 上記光源に半値幅 10 nm のバンドパスフィルター (朝日分光) を装着、光子数は 6×10^{15} photons cm⁻² s⁻¹ とした。

(波長範囲 1000–1400 nm)

光源:ハロゲンランプ HA-150UX (Myutron)

単色光照射: 上記光源に半値幅 10 nm のバンドパスフィルター (CVI Melles Griot) を装着、光子数は 6×10^{15} photons cm⁻² s⁻¹ とした。

ポテンショスタット: SI 1280B(ソーラートロン)

4-5-2-2 金属ナノ粒子形状の効果についての検討

4-5-2-2-a. 光電気化学測定用セルの組み立て

下記の構成要素を用い、4-5-2-1-a と同様にサンドイッチ型セルを組み立てた。

作用極：ITO/突起状 Au NP/ZnO/PbS QD 基板または ITO/ ZnO/PbS QD 基板

4-5-2-2-b. 光電気化学測定

4-5-2-1-b.で用いた光源よりもさらに長波長の測定に適した、以下のセットアップで測定を行った。

(波長範囲 500–700 nm)

光源: キセノンランプ LAX-102 (朝日分光)

単色光照射: 上記光源に半値幅 10 nm のバンドパスフィルター (朝日分光) を装着、
波長 460 nm 以上 900 nm 以下、光子数は 6×10^{15} photons cm⁻²s⁻¹ とした。

(波長範囲 700–1300 nm)

光源: 100 W ハロゲンランプ OSG L12194-00-70130 (浜松ホトニクス)

単色光照射: 上記光源を用いて、光子数 4×10^{16} cm⁻²s⁻¹ の単色光 (半値幅 20 nm) を照射した。

ポテンショスタット: SI 1280B (ソーラートロン)

4-5-3 結果と考察

4-5-3-1 量子ドットサイズ、金属ナノ粒子-量子ドット間距離依存性の検討

2 章では、金ナノ粒子による色素増感光電流増強において、ナノ粒子からの距離が近すぎると、色素から粒子へのエネルギー移動などによって増強が減衰することを明らかにした。量子ドットを光増感剤として用いた場合も、ナノ粒子からの距離が近すぎると、同様にエネルギー移動が生じ、光電流の増強が減少すると考えられる。このようなエネルギー移動は、色素や量子ドットなどの光増感剤と金ナノ粒子の双極子-双極子相互作用によって生じる。そのため、両者のサイズが大きい方が、エネルギー移動も生じやすいと考えられる^[8]。よって、量子ドットサイズによって、光電流増強に最適な量子ドット-粒子間距離も異なる可能性がある。そこで、各サイズに制御した量子ドットを用いて、光電流増強係数の量子ドット-粒子間距離依存性について検討を行った。

金あり、金なしの光電流アクションスペクトルを図 4-8 に示す。PbS 量子ドットを担持した酸化チタン電極はいずれも波長 1400 nm から光電流を観測し、波長 900 nm よりも短波長側で急激に立ち上がることがわかった。さらに、SILAR 法のサイクル数が増えるほど光電流が向上していた。これは主に量子ドットの吸着量が増えた事に起因するものだと考えられる。光電流スペクトルの形状は PbS 量子ドットの光吸収スペクトルの形状ともほぼ一致するため、量子ドット増感光電流を観察することができたといえ

る。なお、EQE が低いのは、金属ナノ粒子-量子ドット間距離を調べるために、2 次元電極を使用したためであり、その方が増強効果や量子ドットサイズ依存性を正しく評価できる。

さらに、いずれの SILAR サイクル数で作製した場合も、金ナノ粒子を導入した基板 (w/ Au NP) は金ナノ粒子がない基板 (w/o Au NP) よりも可視から近赤外領域の広い波長範囲で、大きな光電流を示すことがわかった。

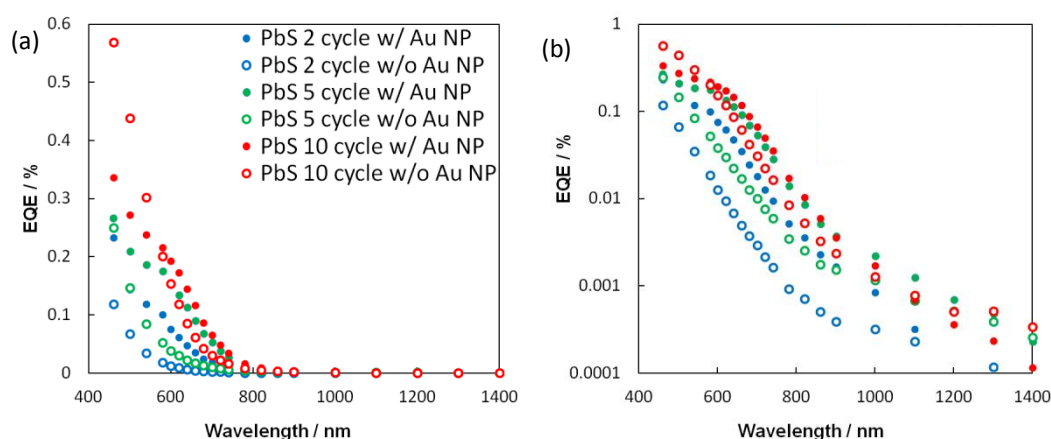


図 4-8 ITO/Au NP/TiO₂/PbS QD 基板または ITO/TiO₂/PbS QD 基板の EQE アクションスペクトルの SILAR サイクル数依存性。(a)リニアスケール、(b) log スケール

金ナノ粒子を導入した基板から金ナノ粒子がない基板の各照射光波長での光電流値を割ることで、光電流増強アクションスペクトルを求めた (図 4-9)。その際、金ナノ粒子の導入に伴う量子ドット吸着量の増大率を加味した (Enhancement Factor = NP 導入による EQE の増大率/NP 導入による QD 吸着量の増大率)。

いずれの場合も、金ナノ粒子のプラズモン共鳴が顕著な 500-1200 nm の波長域で、2 倍以上の光電流の増強が見られた。金属ナノ粒子が光アンテナとして作用し、光電流が増強されたと考えられる。また、SILAR サイクル数が 2, 5, 10 回のとき、それぞれ最大 6.1, 4.3, 1.9 倍の光電流増強係数が得られた。すなわち、SILAR サイクル数が少ないほど、光電流の増強度が大きくなることがわかった。いずれの SILAR サイクル数の場合も、金ナノ粒子からの距離は一定であるため、量子ドットが受ける局在電場強度は同程度だと考えられる。それにも関わらず、光電流増強度に大きな差がでた。これは、量子ドットの密度が高くなること、もしくは、量子ドットのサイズが大きくなることで、量子ドットから金ナノ粒子へのエネルギー移動が起きやすくなり、光電流増強度が減衰

したためだと考えられる。

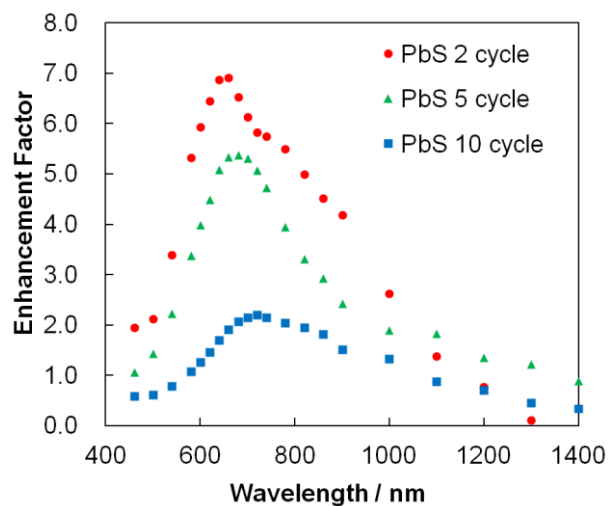


図 4-9 直径 100 nm の金ナノ粒子を導入した際の、光電流増強係数アクションスペクトルの SILAR サイクル数依存性

2 章では、金属ナノ粒子による色素増感光電流増強において、ナノ粒子からの距離が近すぎると、増強が減衰することを明らかにした。本検討でも、金ナノ粒子と量子ドットの距離が近すぎると、励起状態の量子ドットから酸化チタン CB への電子注入が起こる前に、金ナノ粒子へのエネルギー移動が生じることで、光電流の増強が減少すると考えられる。エネルギー移動は量子ドットと金属ナノ粒子の双極子-双極子相互作用によって生じるため、両者のサイズが大きい方が、エネルギー移動も生じやすいと考えられる^[9]。そのため、量子ドットのサイズが大きい方が増強の減衰効果も大きいと推測される (図 4-10)。

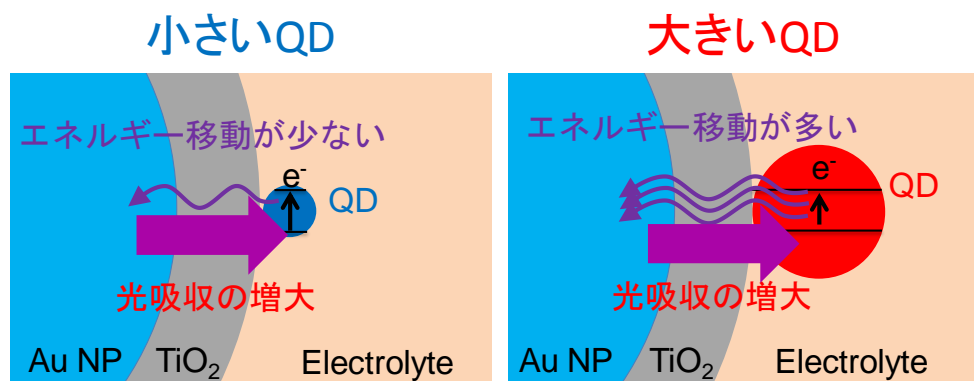


図 4-10 異なるサイズの量子ドットを用いた際の光電流増強の減衰メカニズム

量子ドットサイズによって増強の減衰効果が異なれば、光電流増強に最適な量子ドット-粒子間距離も変化する可能性がある。そこで、各サイズの量子ドットを用いて、光電流増強係数の量子ドット-粒子間距離依存性について調べた（図 4-11）。

その結果、2 cycle では距離約 10 nm、5 cycle では距離約 15 nm、10 cycle では距離約 20 nm が最も増強に適した量子ドット-金ナノ粒子間距離であり、最大増強係数はそれぞれ 6.1, 4.3, 2.7 倍であることがわかった。2 章で、Ru 色素を光増感剤に用いた場合では、光電流増強に最適な距離は 10 nm 前後であった。量子ドットを用いることで、光増感剤のサイズが大きくなると、増強に最適な距離が遠くなることが示された。この結果は、量子ドットが大きい方が、遠くまでエネルギー移動が生じることによって増強が小さくなるという予測と一致する。これまでに、金ナノ粒子から量子ドットへのエネルギー移動は量子ドットサイズが大きいほど起きやすいことが蛍光増強において報告されている^[3]。本検討においても、相互作用がより強い、粒径が大きな量子ドットの方が、エネルギー移動が大きかったと考えられる。したがって、金ナノ粒子と量子ドットのサイズをともに小さくした方が、高い増強度が期待できることが明らかとなった。

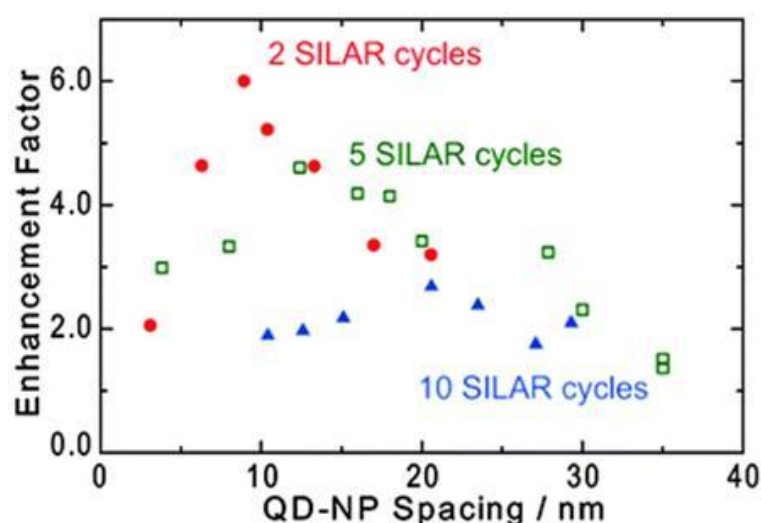


図 4-11 直径 100 nm の金ナノ粒子を導入した際の、光電流増強係数アクションスペクトルの量子ドット-粒子間距離依存性(SILAR サイクル数 = 2, 5, or 10 cycle)

4-5-3-2 金属ナノ粒子形状の効果についての検討

太陽電池は、多岐にわたる光吸収材料が用いられており、光吸収波長域がそれぞれ異なる。そのため、光電流増強の波長域を可視から近赤外領域の広い波長域で制御できれ

ば、様々なタイプの太陽電池の光電流増強に応用が広がると考えられる。4-3-2-2 では、低温焼成した ZnO 薄膜の導入によって、異方性金ナノ粒子の長波長域にある吸収を維持することができた。そこで、光電流増強における金ナノ粒子形状の効果について検証した。

n 型半導体層の結晶性が低いと、電子と正孔の再結合が生じることで、取り出せる光電流が小さくなってしまう可能性がある。そこで、低温焼成した ZnO 薄膜を導入した基板に PbS 量子ドットを担持し、光電流を観測できるか検討を行った。その際、低温焼成した ZnO 薄膜の厚さを約 20 nm、PbS の作製を SILAR 法 5 サイクルとした。これは、得られる光電流値がポテンショスタットの検出限界 (100 nA) に近いためである。ZnO の膜厚を厚くすることや、SILAR 法のサイクル数をある程度増やすことで、得られる光電流値を大きくした。

図 4-12 に示すとおり、低温焼成 ZnO 膜を用いた基板は、波長 900 nm まで光電流応答が見られた。TiO₂ 膜を用いた場合よりも、低温焼成 ZnO 薄膜を用いることで、波長 500 nm で EQE は 30% ほどに減少していた。これは、ZnO 薄膜を低温焼成により作製していることで、TiO₂ 膜よりも結晶性が低いことに起因すると考えられる。

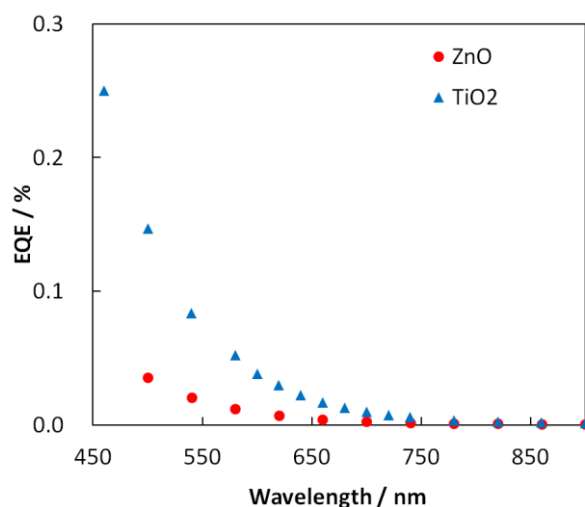


図 4-12 TiO₂ 薄膜（厚さ約 10 nm）と ZnO 薄膜（厚さ約 20 nm）を用いた際の光電流アクションスペクトルの結果

次に、直径 100 nm の球状金ナノ粒子、電析した異方性金ナノ粒子（電析時間 15 s, 60 s）を用いて、光電流増強について検討した。光電流増強スペクトルと吸収スペクトルを併せて図 4-13 に示す。

球状の金ナノ粒子を用いた場合は、増強ピークは波長 660-700 nm 付近で約 3.7 倍が

観測された。TiO₂ 薄膜を用いた検討に比べて、増強度が減衰した理由として、ZnO 薄膜が厚い（約 20 nm）ことで、量子ドットが受ける金ナノ粒子の局在電場強度が弱くなってしまうことが考えられる。次に、15 秒間の電析で作製した異方性金ナノ粒子の場合、吸収ピークは波長 820 nm、光電流増強のピークは 940 nm 付近にみられ、最大で 4.2 倍の増強度が得られた。電析時間を 60 秒とした場合は、吸収ピークは 1150 nm にシフトし、光電流増強のピークは 1200 nm で、約 3 倍の光電流増強が見られた。電析時間を長くすることで、金ナノ粒子の吸収ピークの大きさは 1.3 倍になったが、光電流増強度は減少した。これは、金ナノ粒子の無輻射失活の影響によるものと考えられる。

これらの結果は、電析金ナノ粒子のような異方性粒子であっても、LSPR によって光電流増強が可能であることを示すものである。LSPR 波長を制御することで、所望の波長域で光電流増強を達成できることが明らかとなった。

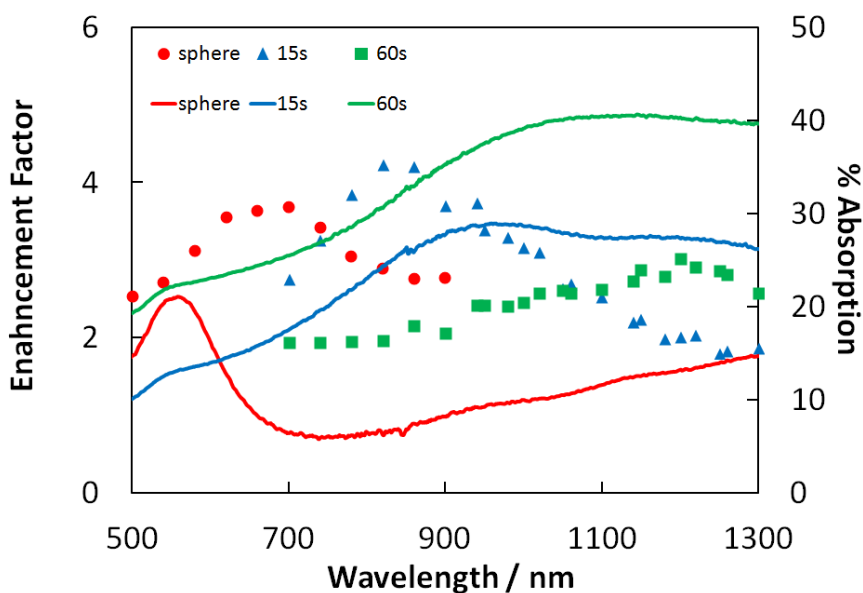


図 4-13 異なる形状の金ナノ粒子を用いた際の光電流増強係数と吸収のスペクトル。(球状、電析 15 秒、60 秒)

4-6 結論

金ナノ粒子の量子ドット増感太陽電池への導入を行い、量子ドット増感光電流の LSPR による増強を観測した。量子ドットが金属ナノ粒子に近づくにつれ、光電流の増強係数が大きくなり、さらに近づくとも増強が減衰した。このとき、量子ドットのサイズが小さいほど、増強に最適な量子ドット-金属ナノ粒子間距離が小さくなり、そのときの増強係数は大きくなることがわかった。近距離での減衰は、量子ドットと金属ナノ粒子の双極子間相互作用に基づく量子ドットから金属ナノ粒子へのエネルギー移動によるものであり、量子ドットサイズが小さい方が相互作用しにくく、エネルギー移動も生じにくいと考えられる。金属ナノ粒子の LSPR による量子ドット増感光電流増強には、サイズの小さな量子ドットの方が適していることを初めて明らかにした。

また、15 秒間の電析で作製した異方性金ナノ粒子の場合、吸収ピークは波長 820 nm、光電流増強のピークは 940 nm 付近にみられ、最大で 4.2 倍の増強度が得られた。電析時間を 60 秒とした場合は、吸収ピークは 1150 nm にシフトし、光電流増強のピークは 1200 nm で、約 3 倍の光電流増強が見られた。粒子形状を原子間力顕微鏡 (AFM) により観察すると、電析時間が長いほど粒子の突起が大きく、それによって増強が起こる波長域が長波長側にシフトしたと結論した。これらのことから、粒子形状を変化させることで、可視・近赤外領域において光電流増強波長域を制御できることが明らかとなった。このことから、様々な光吸収波長域を持つ太陽電池に対して、波長選択的な光電流増強が可能であることが示された。

4-7 参考文献

- [1] N. Sakai, Y. Fujiwara, M. Arai, K. Yu, T. Tatsuma, *J. Electroanal. Chem.* **2009**, 628, 7.
- [2] Y. Kenji, T. Yujin, O. Minoru, T. Kouji, I. Koichiro, H. Ken-ichi, T. Koichi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2011**, 50, 040207.
- [3] H. Petrova, J. P. Juste, I. Pastoriza-Santos, G. V. Hartland, L. M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 814.
- [4] R. Ahmed, G. Will, J. Bell, H. Wang, *J. Nanopart. Res.* **2012**, 14.
- [5] M. A. Becker, J. G. Radich, B. A. Bunker, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 1575.
- [6] S. H. Im, H. J. Kim, S. I. Seok, *Nanotechnology* **2011**, 22, 395502.
- [7] P. R. Brown, R. R. Lunt, N. Zhao, T. P. Osedach, D. D. Wanger, L. Y. Chang, M. G. Bawendi, V. Bulovic, *Nano Lett.* **2011**, 11, 2955.
- [8] T. Torimoto, H. Horibe, T. Kameyama, K.-i. Okazaki, S. Ikeda, M. Matsumura, A. Ishikawa, H. Ishihara, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 2057.
- [9] X. Zhang, C. A. Marocico, M. Lunz, V. A. Gerard, Y. K. Gun'ko, V. Lesnyak, N. Gaponik, A. S. Sussha, A. L. Rogach, A. L. Bradley, *ACS nano* **2012**, 6, 9283.

第 5 章

銀ナノキューブによる PbS 量子ドット
/ZnO ナノワイヤ太陽電池の効率増強

5-1 緒言

5章では、立方体状の銀ナノ粒子（銀ナノキューブ）をPbS量子ドット/ZnOナノワイヤバルクヘテロ接合太陽電池へ導入した。2-4章では、金属ナノ粒子による光電流増強に対する様々な因子による効果を明らかにするために、光吸収層が薄く、二次元的な光電極を用いて検討を行ってきた。その結果として様々な新しい知見が得られたものの、その効率は低いものであった。そこで本章では、これまでに得られた知見も踏まえ、比較的高効率なPbS量子ドット/ZnOナノワイヤ太陽電池の効率をLSPRによりさらに増強し、その際の、粒子の最適な導入位置や導入量を明らかにする。

5-2 有限時間領域差分法による評価

5-2-1 金属ナノ粒子の吸収・散乱スペクトルと局在電場分布の解析

光電流の向上には、局在電場による効果以外にも、LSPRに基づく光散乱によって光路長が長くなる散乱効果がある。3次元的な光吸収層を持つ電極では、この散乱効果も活用することが重要だと考えられる。また、量子効率の高い太陽電池に金属ナノ粒子を導入する場合、LSPRの無輻射失活により、効率を下げってしまう可能性もある。これらのことから、吸収に比べて散乱の強い粒子を用いるのが良いと考えた。FDTD計算によって金属ナノ粒子の散乱および吸収スペクトル、局在電場分布を比較した。

5-2-2 実験方法

2-6-2と同様の3Dモデルを作成し、シミュレーションを行った。

グリッド幅: 1 nm(150 × 150 × 150 nm)、吸収境界条件: PML(12 層)、全体領域(1000 × 1000 × 1000 nm)

周囲の媒質: PbS 量子ドット(QD)膜の屈折率 $n = 2.6$

金属ナノ粒子: 銀ナノキューブ(一辺 80 nm)、金ナノキューブ(一辺 80 nm)、球状銀ナノ粒子(直径 100 nm)。誘電関数はそれぞれ文献値(Ag は Palik^[1], Au は Johnson and Christy^[2])を用いた。

5-2-3 結果と考察

一般的にプラズモンナノ粒子は高屈折率の媒質で囲まれると、吸収波長が長波長にシフトし、さらにそのとき強い共鳴を示す。PbS の屈折率は高く、本研究と同様に作製した PbS 量子ドット膜の屈折率は 2.6(波長 1000 nm)^[3]と報告されているので、この値を採用した。

同じサイズの銀ナノキューブと金ナノキューブ(一辺 80 nm)、それらよりわずかに体積の大きな球状銀ナノ粒子(直径 100 nm)について、FDTD 計算によって散乱および吸収スペクトルを比較した(図 5-1)。球状銀ナノ粒子に比べて、金、銀ナノキューブはより長波長側で大きな散乱を示すことがわかった。量子ドットの光吸収が少ない 700-1200 nm の波長域での散乱が比較的強いいため、銀ナノキューブは他の粒子よりも *far field scattering effect* に関して適していると考えられる。さらに、銀は金に比べて、バンド間遷移に基づく光吸収が少ないことから、近紫外から短波長の可視光領域での。量子ドットの光吸収を阻害しにくいと考えられる。

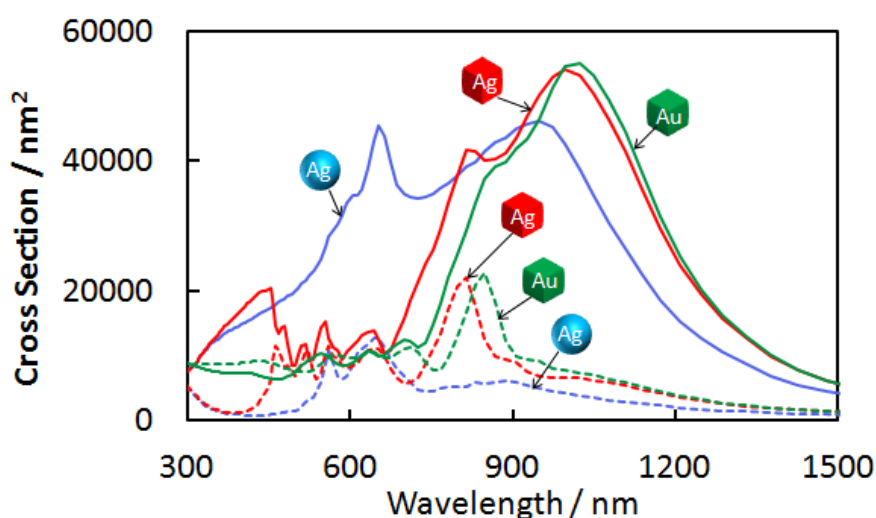


図 5-1 散乱(実線)と吸収(破線)スペクトル。PbS 量子ドット膜中(屈折率 $n = 2.6$)における金、銀ナノキューブ(一辺 80 nm)と球状銀ナノ粒子(直径 = 100 nm)

近接場アンテナ効果の観点からは、粒子周囲に生じる局在電場が重要である。そこで、各粒子の散乱ピーク波長およびその他の波長における局在電場分布を求めた(図 5-2)。銀ナノキューブは少なくとも 6 つのプラズモンモードを持つことが知られている^[4-5]。PbS 量子ドット膜中では、最も短波長のピークは波長 460 nm にあり、波長 1000 nm までの広い波長域で、6 つ以上の LSPR ピークを示すことがわかった(460, 480, 520, 550, 640, 810, 1000 nm)。各共鳴モードによって挙動は異なるが、主に *vertexes* と *edges* に局在電場が集中している。銀ナノキューブは、広い波長域で強い局在電場を生じている。そのため、近接場アンテナ効果の観点からも、有利だと考えられる。

これらの結果から、銀ナノキューブは散乱光・近接場光の両方の面から PbS 量子ドット太陽電池の増強に適していることが明らかとなった。

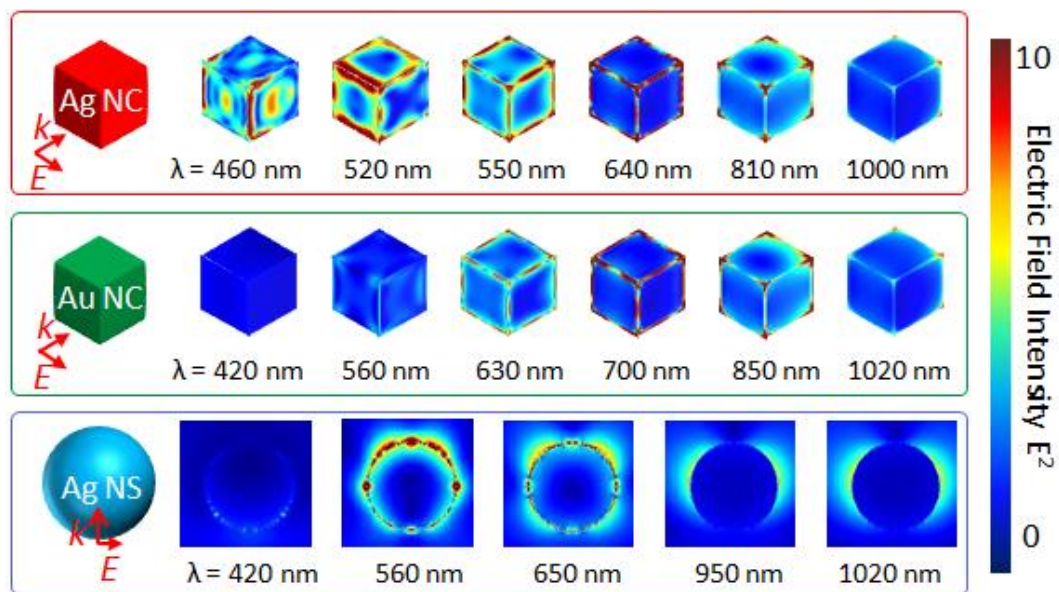


図 5-2 各波長における局在電場分布。PbS 量子ドット中(refractive index $n = 2.6$)における銀、金ナノキューブ(Ag, Au 銀ナノキューブ s, edge length = 80 nm)と球状銀ナノ粒子(Ag NS, diameter = 100 nm)

5-3 銀ナノキューブを導入した量子ドット太陽電池の作製

5-3-1 PbS 量子ドット/ZnO NW バルクヘテロ接合太陽電池

ヘテロ接合量子ドット太陽電池は、透明電極上に TiO_2 や ZnO などの緻密な n 型ワイドバンドギャップ半導体層を形成し、その上に PbS、PbSe などの p 型半導体量子ドットを敷き詰め、これに金属対極を取り付けることで作製できる^[6]。溶液プロセスによって合成できるコロイド PbS 量子ドット (CQD) はバンドギャップを 0.7~1.3 eV で容易に制御できるため、近赤外領域の光を有効に利用できる太陽電池として注目されている。しかし、長波長域での光吸収がまだ少ないことや、量子ドット内でのキャリアの拡散距離が数百ナノメートル程度であるため、電子と正孔の再結合が生じやすいといった課題がある。これまでに、酸化亜鉛ナノワイヤを用いることで、量子ドット太陽電池の光電流を大幅に向上できることが報告されている^[7]。酸化亜鉛ナノワイヤを導入して、量子ドットと酸化亜鉛の界面を増やすと、励起子の拡散距離を抑制しながら量子ドット層をさらに厚くできるためである。本研究では、こうした量子ドット太陽電池に、立方体型をした銀ナノキューブを導入することで、さらなる変換効率向上の可能性について検討した。

プラズモンナノ粒子を太陽電池に導入する際には、その位置や量が重要になる。Near field アンテナ効果は、100 nm 以下の範囲しか効果を及ぼさない。far field scattering effect については、前方散乱と後方散乱のいずれが強いかによって、最適位置が異なる。また、ナノ粒子が入射窓に近いと、光吸収層へ入射する光のシールド効果により、セルの効率を低下させる可能性がある。さらに、ナノ粒子の量が多すぎても、励起子の再結合中心となることでかえって光電流を減少してしまう可能性がある。

これらの効果をすべて正確に計算するのは、とくに PbS 量子ドット/ZnO ナノワイヤバルクヘテロ接合太陽電池のような複雑な構造を持つセルにおいては、きわめて困難である。そこで本研究では、セル特性の銀ナノキューブ導入位置と導入量の依存性について、実験的に検討することとした。

5-3-2 実験方法

5-3-2-a. PbS量子ドットの合成

PbS量子ドットは、Sargentらの手法^[8]をもとに作製した。

1. 真空引きした状態で、85 °Cで2時間加熱したOctadecene (ODE)3mLと、0.45 gのPbO

- を溶かした1.8 mL oleic acidを混合し、95 °Cで2時間加熱した。
- 15 mLのODEを加えてアルゴン雰囲気下で125 °Cまで昇温した。
 - 0.18 mLのbis(trimethylsilyl)sulfideを混合した10 mLのODEを勢いよく加え、35 °Cまで1時間ほどで降温した。
 - 10 mLのtolueneと40 mLのacetoneを混合して遠心分離する操作を数回繰り返し、octaneに分散したPbS 量子ドットコロイド溶液を得た。

5-3-2-b. 銀ナノキューブの合成

銀ナノキューブはXiaらの手法^[9]をもとに作製した。

- 5 mLのEthylene glycol (EG)を20 mLのバイアル管にいれ、140-145 °Cで1時間加熱した。
- 3 mM HClに調整した1 mLのEGを加えた。その10分後に、94 mM AgNO₃を含む3 mL EGと147 mM poly(vinylpyrrolidone) (monomer unit, $M_r \sim 55000$)を含む3 mL EGを同時に45 mL h⁻¹の速度でシリンジポンプを使いながら加え、140-145 °Cで2時間ほど反応させた。
- 素早く降温した後に、acetoneを加えて遠心分離する操作を数回繰り返し、ethanolに分散した銀ナノキューブコロイド溶液を得た。

5-3-2-c. 酸化亜鉛ナノワイヤ (ZnO NW) の作製

FTO基板(F-doped SnO₂, sheet resistance = 10 Ω/sq)を厚さ100 nmのZnO種結晶層で被覆し、その上に長さ約1.2または1.5マイクロメートルのZnOナノワイヤを水熱合成法によって成長させた^[10]。

5-3-2-d. 銀ナノキューブを導入したPbS量子ドット/ZnOナノワイヤバルクヘテロ接合太陽電池の作製

- ZnOナノワイヤを成長させた基板の上に、octaneに分散したPbS量子ドット溶液(50 mg mL⁻¹)をスピンコートした(35回または30回)。このとき、cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) methanol solution (10 mg mL⁻¹)とmethanol溶液を交互にスピンコートし、量子ドット表面の余分なoleic acid置換基を取り除き、Br⁻に置き換えた。
- X回の量子ドットコーティング後に、ethanolに分散した銀ナノキューブ(0.2028 g /

mL, 1.88 mM)をキャストし、60 °Cで加熱乾燥して導入した。

3. さらに、量子ドット層をコーティングした（35- X 回または30- X 回）。

4. 金対極（厚さ100 nm）を真空蒸着し、電極とした。

このとき X の回数を変化させることで、図5-3に示すように銀ナノキューブの導入位置を制御した。

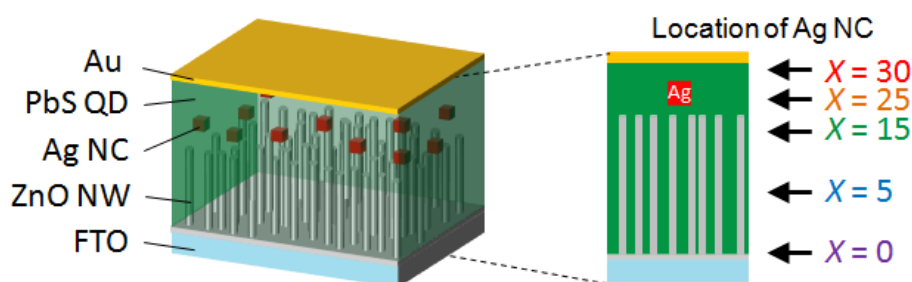


図5-3 銀ナノキューブを導入したPbS量子ドット/ZnOナノワイヤ太陽電池のモデル

5-3-2-e. 吸収スペクトルの測定

2-2-2-d.と同様の条件、方法を用いた。

5-3-2-f. SEMによる基板表面形状、断面像の測定

2-2-2-f.と同様の条件、方法を用いて基板を測定した。

5-3-3 結果と考察

5-3-3-1 銀ナノキューブの導入位置依存性の検討に用いた試料

量子ドット（First exciton absorption peak = 1030 nm、推定直径 = 3.4 nm^[11]）をスピコート法によってボトムアップ式に作製した。この方法では、スピコート回数によって量子ドット層の厚みを制御できる。このとき、全35回のスピコートのうち、銀ナノキューブをキャストする前の量子ドット層の厚みを変えることで、光の入射方向であるFTO基板から銀ナノキューブまでの距離を制御した。

5-3-3-1-a. 吸収スペクトルの測定

銀ナノキューブを導入した基板（ $X=25$ ）と導入していない基板のextinction（= $\log I_0/I_T$ 、2-2-2参照）スペクトルとextinctionの比について図5-4に示す。

PbS量子ドットの吸収が低い波長域（700-1200 nm）で光吸収の増強が大きい。これ

は、銀ナノキューブがFTOから遠い位置にあることで、量子ドットが吸収できなかった光を有効に利用していると推測される。

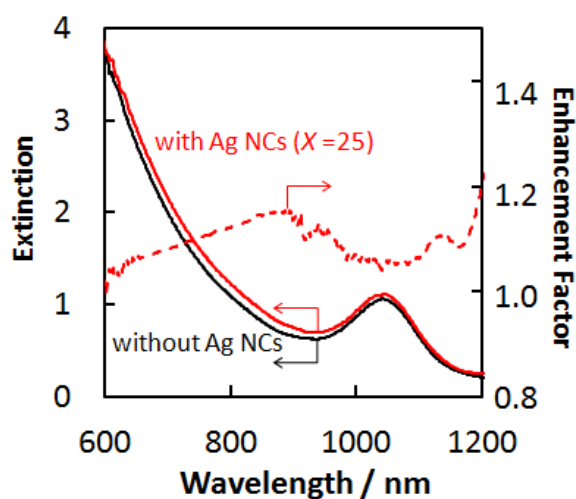


図5-4 吸収スペクトルと光吸収の増大スペクトル。銀ナノキューブを導入した場合($X=25$, 銀ナノキューブ coverage = 2.1%)と導入していない場合のPbS量子ドット/ZnO NW太陽電池

5-3-3-1-b. SEMによる基板表面形状、断面像の測定

銀ナノキューブをキャストする前後、その後さらに量子ドット層をコーティングした後の電極の表面SEM像を示す(図5-5)。量子ドット層の上に銀ナノキューブが導入できていることがわかり、さらにその上から量子ドット層をコーティングすることができた。

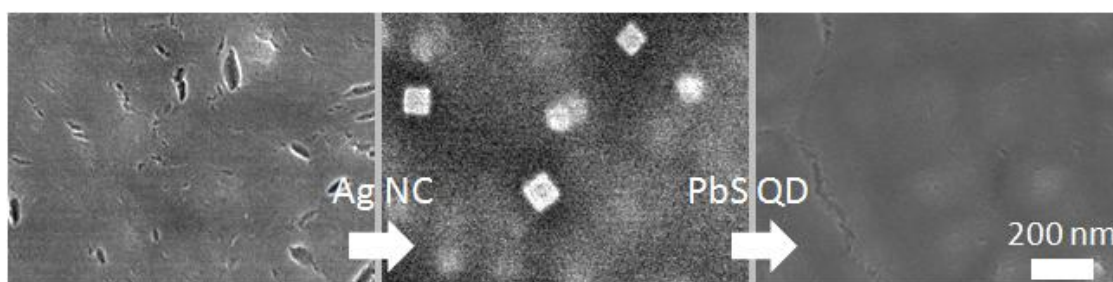


図5-5 銀ナノキューブキャスト前後とその後のPbS 量子ドット膜のコーティング後の基板のSEM表面像($X=25$, 銀ナノキューブ coverage = 2.1%)

次に、作製した電極の断面をSEM観察した(図5-6a)。PbS量子ドット層中で銀ナノキューブはおおよそ立方体形状を保っていた。

X とFTO電極表面からの平均距離の相関を図5-6bに示す。 $X=0, 5$ のときは距離のばらつきが大きい、銀ナノキューブがNWに引っかかるから。 $X=15, 25, 30$ ではばらつきは小さい。特に、 $X=25, 30$ のときは、銀ナノキューブはナノワイヤ・量子ドット層より上の量子ドット層中にある。

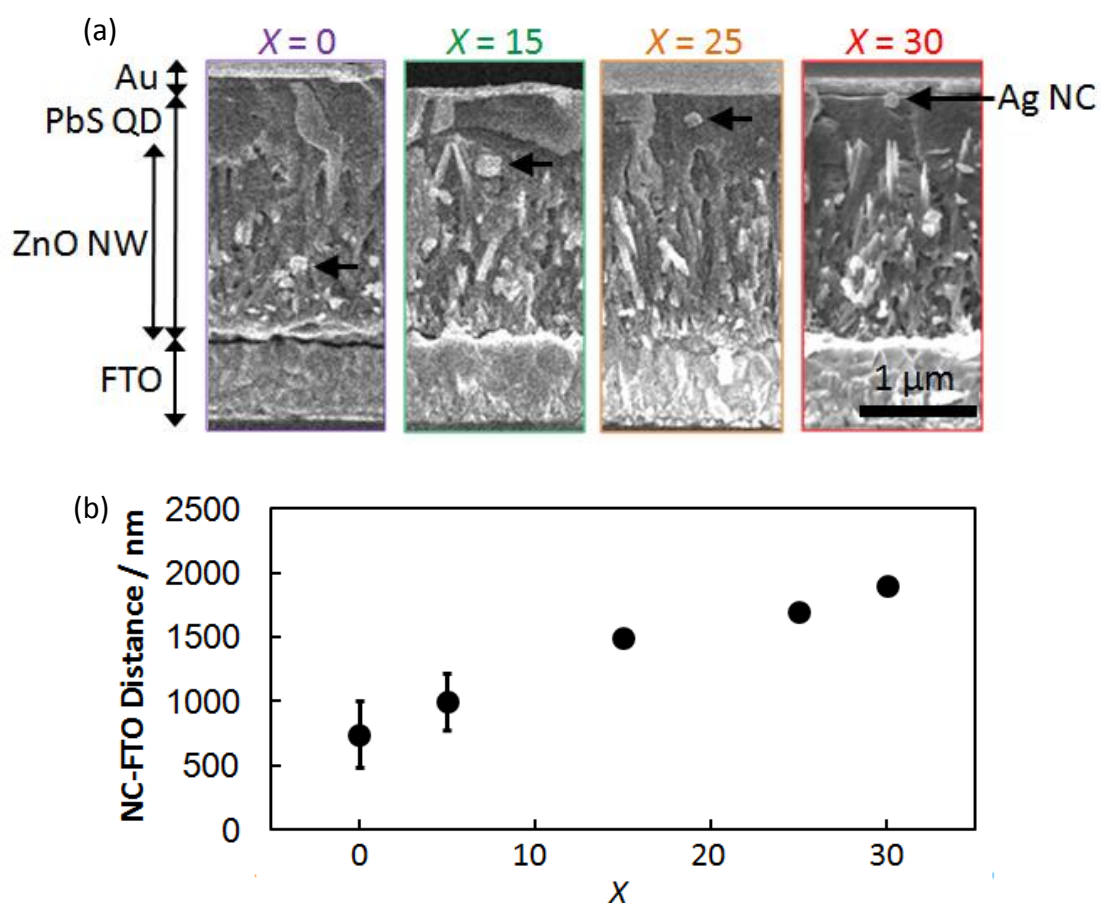


図5-6 (a) 異なる X 回数で作製した電極のSEM断面像と(b) 銀ナノキューブ・FTOの距離と X 回数の関係性

5-3-3-2 銀ナノキューブの導入量依存性の検討に用いた試料

次に、銀ナノキューブの導入量を最適化した。後述する5-4-3-2の検討で、銀ナノキューブが光電流の向上に大きく寄与することがわかったので、もともと光電圧が大きく、光電流が小さい「NW長さ1.2 μm 」の条件を用いて検討を行うこととした。それに伴い、PbS量子ドットの全コーティング回数は30回とし、 $X=20$ とした。このとき、銀ナノキューブ導入前の変換効率は、NW長さが1.2 μm と1.5 μm （それぞれ量子ドットコーティ

ング数30回と35回) で、4.45, 4.37%であり、ほとんど同じである。

また、サイズのより小さな (First exciton absorption peak = 980 nm、推定直径 = 3.2 nm^[11]) の量子ドットを用いた。

5-3-3-2-a. 吸収スペクトルの測定

銀ナノキューブを導入した基板 ($X = 20$, coverage = 2.4%) と導入していない基板の extinction スペクトルと extinction の比について図5-7に示す。

やはり、PbS量子ドットの吸収が低い波長域 (700-1200 nm) で光吸収の増強が大きい。5-3-2-1の検討に比べて、ZnOナノワイヤが短いことで、銀ナノキューブを導入していない基板の光吸収が小さい。そのため、銀ナノキューブによる吸収の増強も大きくなり、最大で約1.3倍の増強率が得られた。

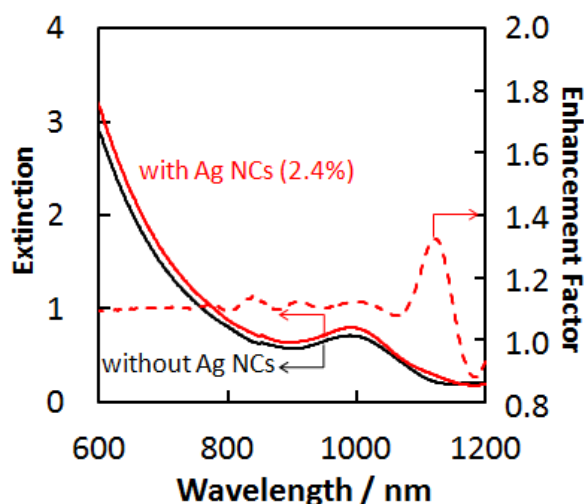


図5-7 吸収スペクトルと光吸収の増大スペクトル。銀ナノキューブを導入した場合($X = 20$, 銀ナノキューブ coverage = 2.4%)と導入していない場合のPbS量子ドット/ZnOナノワイヤ太陽電池

5-3-3-2-b.SEMによる表面形状の測定

銀ナノキューブコロイド溶液のキャスト量を変えることで、銀ナノキューブの担持密度を制御した。銀ナノキューブキャスト後の基板表面SEM像を図5-8に示す。銀ナノキューブのキャスト量を増やすほど、基板上的銀ナノキューブの吸着量も増えていた。吸着している銀ナノキューブの総断面積を電極面積で割ることで、銀ナノキューブの吸着面積率(Amount of Ag NC)を求めた。なお、図5-5に示した「5-3-2-1 銀ナノキューブの導入位置依存性」の評価に用いたセルでは、面積率は2.1%であった。さらに、銀ナノ

キューブの大きさを求めたところ一辺の長さは 79.2 ± 5.58 nmであった(図5-9)。

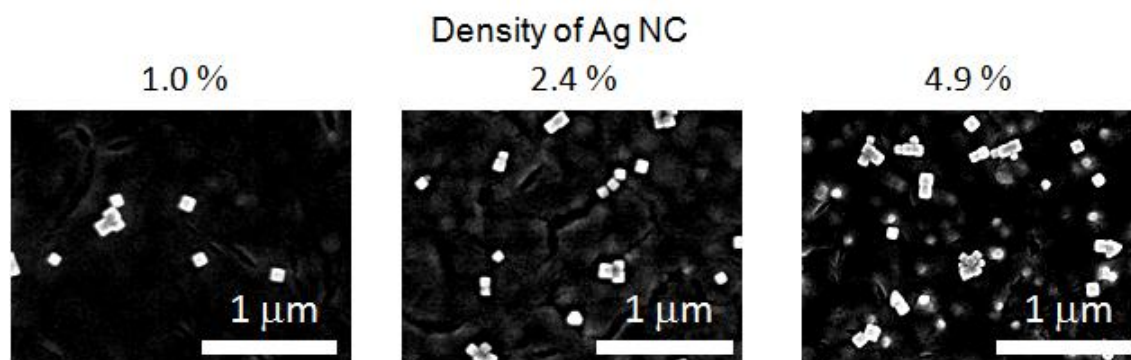


図5-8 異なる量の銀ナノキューブ溶液をキャストした後の基板のSEM表面像($X=20$, 銀ナノキューブ coverage = 1.0, 2.4, 4.9%)

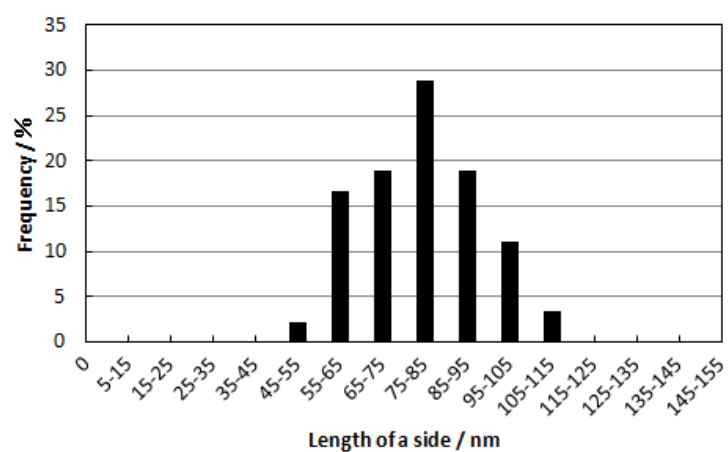


図 5-9 銀ナノキューブ のサイズ分布(N =90)

5-4 光電気化学測定による評価

5-4-1 電気化学測定用セル

5-3 で作製した FTO/ZnO NW/PbS QD/Au 基板 or FTO/ZnO NW/PbS QD/Ag NC/Au 基板を用いて FTO 基板側から光を照射して、その光電気化学特性を評価した。

5-4-2 実験方法

5-4-2-1 銀ナノキューブの導入位置依存性の検討

下記の電極に、2.5 mmφ の電極面積を露出した金属フォトマスクをかぶせて行った。

FTO/ZnO NW (1.5 μm)/PbS QD (35 cycle)/Au 基板

FTO/ZnO NW (1.5 μm)/PbS QD/Ag NC($X=0, 5, 15, 25, 30$)/Au 基板

(EQE 測定)

光源:キセノンランプ 150 W Xe lamp (photon flux = $1.66 \mu\text{mol m}^{-2}$) (朝日分光)

単色光照射: 上記光源に 250 nm のモノクロメーター (朝日分光) を装着、光子数は $6 \times 10^{15} \text{ photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ とした。

($J-V$ カーブ測定)

光源: 擬似太陽光 AM1.5G (100 mW cm^{-2}) (CEP-2000MLQ、分光計器)

ソースメーター: 2611A (Keithley)

5-4-2-2 銀ナノキューブの導入量依存性の検討

下記の電極に、2.5 mmφ の電極面積を露出した金属フォトマスクをかぶせて行った。

FTO/ZnO NW (1.2 μm)/PbS QD (30 cycle)/Au 基板

FTO/ZnO NW (1.2 μm)/PbS QD (30 cycle)/ Ag NC ($X=20$, density of Ag NC = 1.0, 2.4, 4.9%)/Au 基板

EQE 測定と $J-V$ カーブ測定は、5-4-2-1 の光電気化学測定と同様の条件、方法を用いた。

5-4-3 結果と考察

5-4-3-1 銀ナノキューブの導入位置依存性の検討

擬似太陽光照射下での電流-電圧($J-V$)特性の測定結果を示す(図 5-10a)。同様の測定により、光電流(J_{sc}), 光電圧(V_{oc}), フィルファクター(FF), 光電変換効率(PCE)の X 依存性を評価し、銀ナノキューブ導入前の値に対する比率、すなわち増強率を図 5-10b に示す。いずれも、 $X=25$ の場合にもっとも高かった。 $X=0$ では最も低く、銀ナノキューブ

ープ導入前よりも低下した。

銀ナノキューブなしのセルと、特性の最も高い $X=25$ のセルについての EQE（外部量子効率）作用スペクトルと、EQE の比、すなわち銀ナノキューブによる EQE 増強度の作用スペクトルを図 5-10(c)に示す。EQE は J_{sc} と照射光子数から評価した。PbS 量子ドットの光電流（そして EQE）が低い波長域（700-1200 nm）で J_{sc} の増強が大きかった。吸収の増強率と光電流の増強率はおおよそ等しいことから、銀ナノキューブが FTO から遠い位置にあることで、量子ドットが吸収できなかった光を有効に利用していることがわかった。

一方、銀ナノキューブが FTO に近いと光電流が低いのは、銀ナノキューブが量子ドットの光吸収を阻害したためだと考えられる。銀ナノキューブが対極に近すぎると光電流増強が減衰した（ $X=30$ ）のは、励起電子を受け取る ZnO ナノワイヤよりも遠すぎるために、発電への関与率が低い量子ドットが銀ナノキューブの周りに増えたことで、近接場アンテナ効果の寄与が減ったためだと推測される。また、ZnO ナノワイヤと銀ナノキューブの間の PbS 量子ドットの数が増えるため、far field scattering effect の寄与も減ったと考えられる。

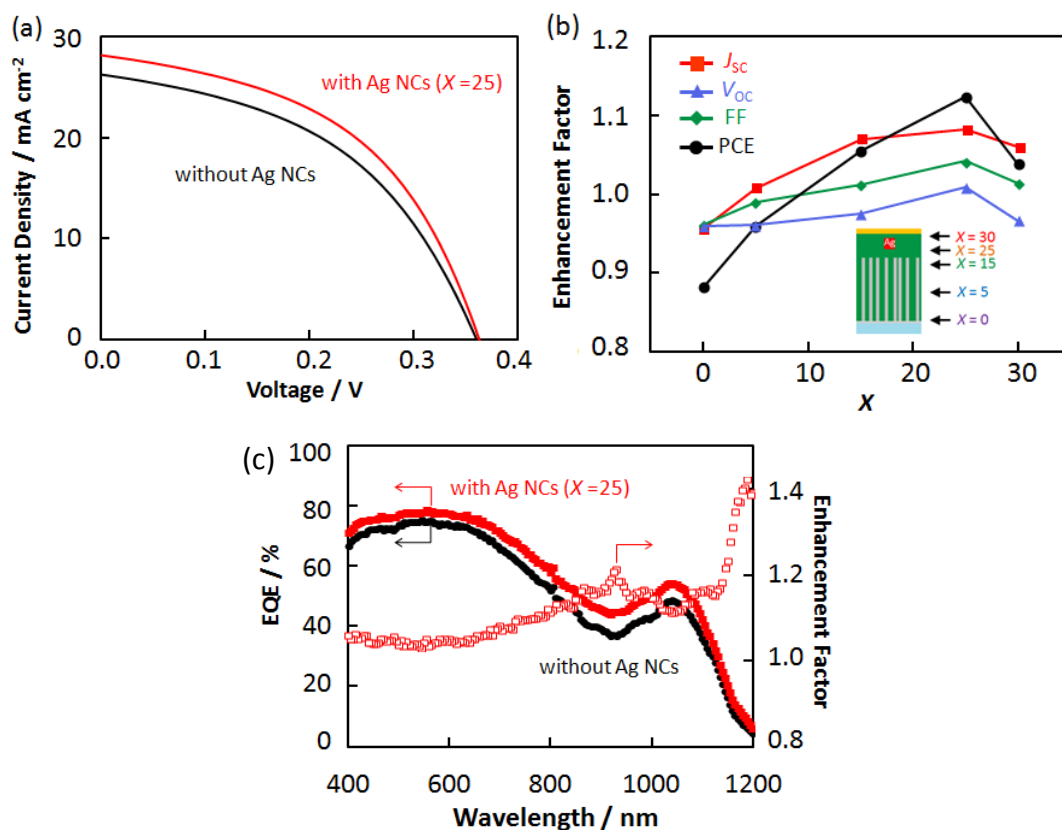


図 5-10 (a) J - V カーブ、(b) J_{sc} V_{oc} , FF と PCE の増大率、(c) EQE スペクトルと EQE の増大スペクトル。銀ナノキューブを導入した場合($X=5, 15, 25$ or 30 , coverage = 2.1%)と導入していない場合の PbS 量子ドット/ZnO ナノワイヤ太陽電池

V_{oc} は量子ドット層中での電子と正孔の再結合が大きく影響する。 X が小さく、銀ナノキューブと NW が接している場合は、NW 中に注入された電子が逆電子移動によって銀ナノキューブに戻ってしまう。そのため、NW のフェルミ準位が低下することで V_{oc} の低下が生じる。この逆電子移動のパスは、シャント抵抗と FF の低下ももたらすと考えられる。電極の暗所下における J - V カーブと、そこから求めたシャント抵抗を図 5-11 と表 5-1 に示す。実際に銀ナノキューブと ZnO ナノワイヤが接している場合は、銀ナノキューブがない場合に比べてシャント抵抗が 20%低下していた。

ZnO ナノワイヤと銀ナノキューブの距離が離れるとそのような減衰は生じない。かえって銀ナノキューブの局在電場によって量子ドットの電荷分離効率が促進される可能性が考えられる。これについては 5-4-3-2 で後述する。こうして、銀ナノキューブの導入位置に最適値があることがわかった。銀ナノキューブの導入により PCE は 4.37% から 4.91%に増え、1.12 倍となった。

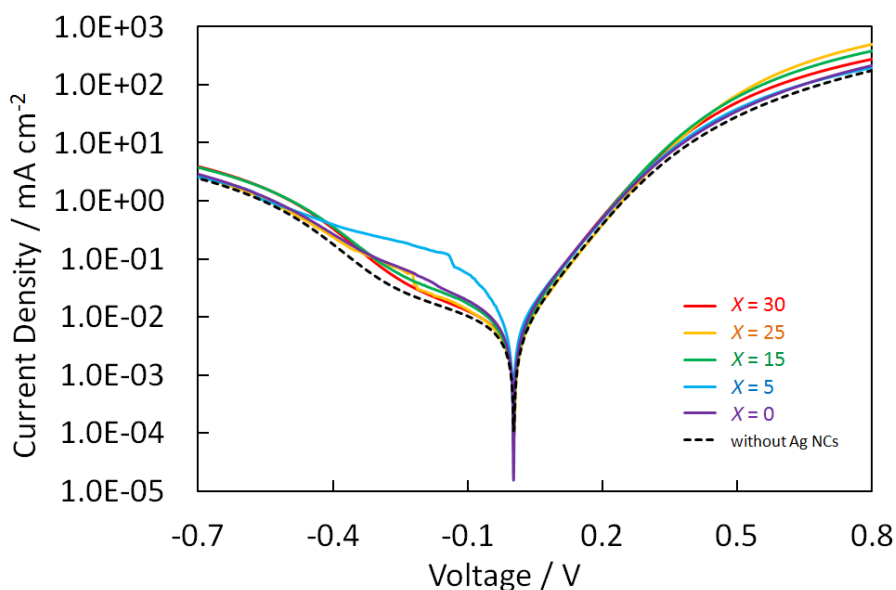


図 5-11 暗所下での J - V カーブ。銀ナノキューブを導入した場合($X = 0, 5, 15, 25, 30$, coverage = 2.1%)と導入していない場合の PbS 量子ドット/ZnO ナノワイヤ太陽電池

表 5-1. 暗所下での J - V カーブから求めた抵抗値と FF の関係。銀ナノキューブを導入した場合($X = 0, 5, 15, 25, 30$, 銀ナノキューブ coverage = 2.1%)と導入していない場合の PbS 量子ドット/ZnO ナノワイヤ太陽電池

	without Ag NCs	$X = 0$	$X = 5$	$X = 15$	$X = 25$	$X = 30$
Fill Factor	0.463	0.442	0.465	0.478	0.484	0.469
Series Resistance [ohm]	1.29E+02	1.40E+02	1.25E+02	1.09E+02	1.05E+02	1.18E+02
Shunt Resistance [ohm]	2.37E+03	1.85E+03	2.43E+03	2.43E+03	2.56E+03	2.33E+03

5-4-3-2 銀ナノキューブの導入量依存性についての検討

擬似太陽光照射下での電流－電圧特性の測定結果を示す (図 5-12a)。同様の測定により、 J_{sc} , V_{oc} , FF, PCE の銀ナノキューブ吸着面積率依存性を評価し、銀ナノキューブ導入前の値に対する比率、すなわち増強率を図 5-12b に示す。銀ナノキューブの吸着量を多くしていくと、いずれの増強率も大きくなり、吸着面積率が 2.4%で最大値となった。しかし、面積率 4.9%では増強率は低下した。このとき、PCE の変化に最も大きく寄与しているのは、 J_{sc} の変化であった。

面積率 4.9%の電極と銀ナノキューブなしの電極の EQE および EQE 増強率の作用スペクトルを図 5-12c に示す。やはり 700-1200 nm 域で光電流の増強が大きい。しかし

興味深いのは、吸収の増強率（図 5-7）より光電流の増強率の方が大きいことである。PbS 量子ドットによる光吸収がほぼ飽和している可視域でも、光電流増強が見られている。これは、IQE（内部量子効率）が増強されていることを示す。

その理由は銀ナノキューブの局在電場によって量子ドットの電荷分離が促進されているためだと考えられる。ペロブスカイト太陽電池の効率を向上させるために Au@SiO₂ コアシェルナノ粒子を導入した場合、PCE を 10.4% から 11.4% に向上できると報告されている^[12]。この場合にも、吸収はほとんど増えていないにもかかわらず、EQE は顕著に増えており、著者らは exciton-plasmon coupling によって、量子ドットの励起子結合エネルギーが減少したためであると結論している。同様の現象が、本系でも起きている可能性がある。

銀ナノキューブの吸着量が増えすぎること、変換特性が減衰するのは、銀ナノキューブが電子と正孔の再結合中心となってしまうことで、電荷分離効率が減衰してしまうためである。

以上のように銀ナノキューブの導入量を最適化することで、擬似太陽光照射下でのエネルギー変換効率は、銀ナノキューブ導入前の 4.45% から 1.3 倍増強され、6.03% となった。

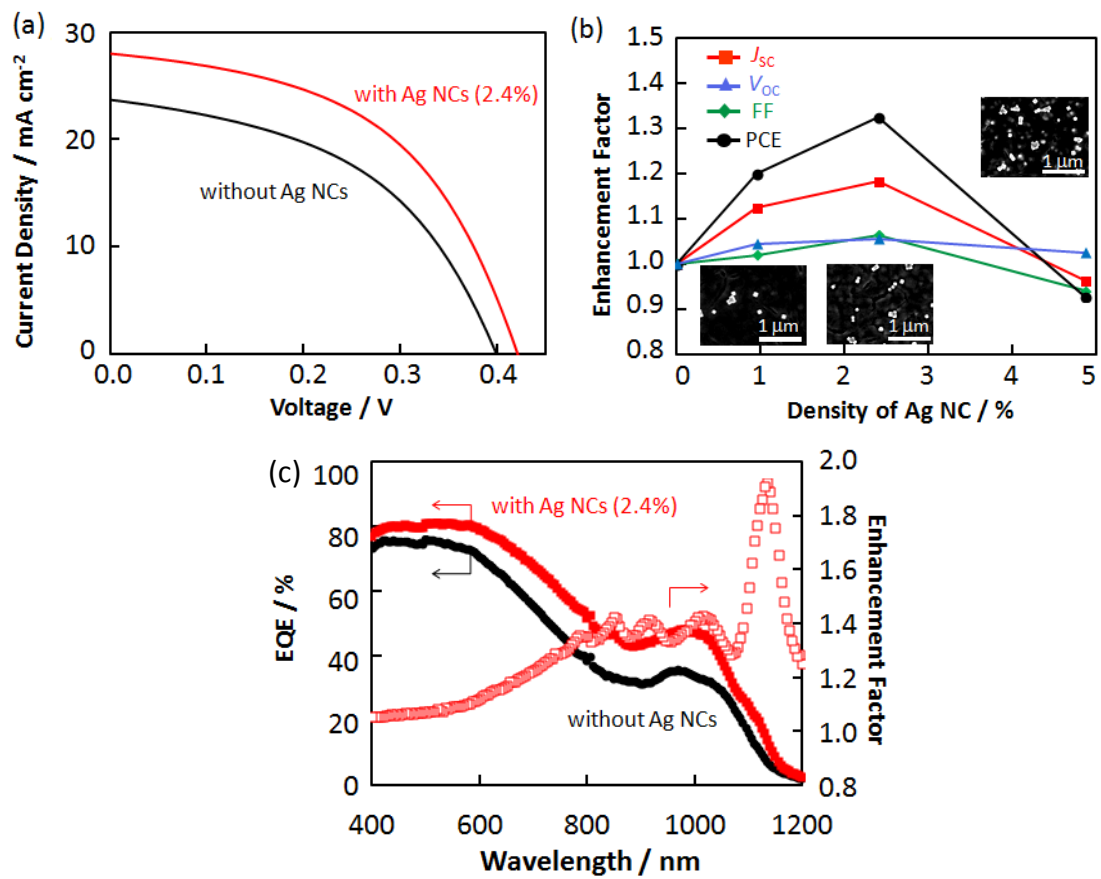


図 5-12 (a) $J-V$ カーブ、(b) J_{sc} , V_{oc} , FF と PCE の増大率、(c) EQE スペクトルと EQE の増大スペクトル。銀ナノキューブを導入した場合($X=20$, coverage = 1.0, 2.4 or 4.9%)と導入していない場合の PbS 量子ドット/ZnO ナノワイヤ太陽電池

5-5 結論

PbS 量子ドットの吸収が弱い波長域で強い散乱を示し、さらに可視域でも強い近接場光を生じる銀ナノキューブを PbS 量子ドット/ZnO ナノワイヤ太陽電池に導入すると、可視から近赤外領域で光電流が増強された。このとき、銀ナノキューブは光の入射側よりもある程度遠いほうが光を有効に利用できることがわかった。さらに、光電流の増強は、光吸収の増強に加え、銀ナノキューブ量が多い場合には、電荷分離効率の増強に起因し、後者は、量子ドットの励起子結合エネルギーの低下に起因する可能性があると考えられる。

また、銀ナノキューブの導入量が多すぎると、励起子の再結合中心になることで、銀ナノキューブを導入していない場合よりも光電流が減衰した。

以上のことから、銀ナノキューブの位置と量を最適化することで、銀ナノキューブの導入により、変換効率は 1.3 倍となり、6.0%を得ることができた。

5-6 参考文献

- [1] D. W. Lyaguch and W. R. Hunter, in *Handbook of Optical Constants of Solids*, ed. E. D. Palik, *Academic Press*, New York, **1985**
- [2] P. B. Johnson, R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **1972**, *6*, 4370.
- [3] M. M. Adachi, A. J. Labelle, S. M. Thon, X. Lan, S. Hoogland, E. H. Sargent, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2928.
- [4] L. J. Sherry, S. H. Chang, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, B. J. Wiley, Y. Xia, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2034.
- [5] M. Rycenga, X. Xia, C. H. Moran, F. Zhou, D. Qin, Z. Y. Li, Y. Xia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5473.
- [6] J. Gao, J. M. Luther, O. E. Semonin, R. J. Ellingson, A. J. Nozik, M. C. Beard, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1002.
- [7] H. Wang, T. Kubo, J. Nakazaki, T. Kinoshita, H. Segawa, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2455.
- [8] J. Tang, K. W. Kemp, S. Hoogland, K. S. Jeong, H. Liu, L. Levina, M. Furukawa, X. Wang, R. Debnath, D. Cha, K. W. Chou, A. Fischer, A. Amassian, J. B. Asbury, E. H. Sargent, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 765.
- [9] S. H. Im, Y. T. Lee, B. Wiley, Y. Xia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2154.
- [10] C. Xu, P. Shin, L. Cao, D. Gao, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *114*, 125.
- [11] I. Moreels, K. Lambert, D. Smeets, D. De Muynck, T. Nollet, J. C. Martins, F. Vanhaecke, A. Vantomme, C. Delerue, G. Allan, Z. Hens, *ACS nano* **2009**, *3*, 3023.
- [12] W. Zhang, M. Saliba, S. D. Stranks, Y. Sun, X. Shi, U. Wiesner, H. J. Snaith, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4505.

第 6 章

結言

金 (Au) や銀 (Ag) などの貴金属ナノ粒子は、外部から入射した光と金属中の自由電子が強く相互作用することで、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) という性質を示す。可視光域の光を吸収・散乱し、粒子近傍に強い局在電場 (近接場光) を発生するため、ナノ領域に光の回折限界を超えて光を集める技術として注目を集めてきた。これを利用して、表面増強ラマン散乱、蛍光増強や光触媒活性の増強、太陽電池の光電流の増強などに利用できることが報告されている。本研究では、この中でも太陽電池の光電流増強に着目した。LSPR による太陽電池の特性向上は近年特に注目されているが、系統的な研究はほとんど行われていない。

現在、最も普及している結晶シリコン太陽電池の変換効率は理論的な限界に近付き、より低コストで高効率な次世代太陽電池が求められている。そこで、安価な化学プロセスによって作製でき、効率改善の余地が大きい色素増感太陽電池や量子ドット太陽電池に着目した。まず、色素増感太陽電池に金ナノ粒子を導入し、その光電流増強効果について検証した。ナノ粒子と色素分子との距離、粒子間の距離、粒子サイズなどのパラメータの光電流増強に対する影響について検討した。また、量子ドット増感太陽電池への応用を試み、金属ナノ粒子と量子ドットとの距離、量子ドットサイズ、金属ナノ粒子の形状と光電流増強の関係性について明らかにし、高効率な太陽電池を作製するための指針を得た。さらに、すでに効率の高い PbS 量子ドット/ZnO ナノワイヤ太陽電池に金属ナノ粒子を導入し、さらなる効率向上の可能性について検討した。

本研究では、用いるナノ粒子の大きさや、粒子と色素分子の間の距離、粒子形状、粒子間距離、粒子の金属種などの、LSPR特性に関わる様々な因子を変化させ、それらの因子と光電流の増強度との相関を調べた。

まず2章では、金ナノ粒子を色素増感太陽電池へ導入し、貴金属ナノ粒子の光吸収と局在電場を利用して、色素増感太陽電池の光電流の増強について検討した。とくに、光電流増強に対する、色素分子-粒子間距離の効果について検証した。透明導電性基板の表面へ金ナノ粒子を固定化し、緻密な酸化チタン薄膜で被覆した後、色素を吸着させることで、金ナノ粒子担持色素増感太陽電池用の光電極を作製した。その光電極の光電流作用スペクトルと吸収スペクトルを比較したところ、金ナノ粒子のLSPR波長域において光電流の向上が確認された。また、酸化チタン膜厚を約3-40 nmに制御したところ、粒子-色素間距離が約10 nmで最大約3.3倍の増強係数が得られ、さらに距離が近づくと、色素から金属ナノ粒子へのエネルギー移動などの効果によって光電流が低下することがわかった。金属ナノ粒子による蛍光増強の先行研究のように、距離が近すぎると増強

効果が弱まる現象を、色素増感光電流の増強において、初めて観測した。

3章では、色素増感太陽電池の光電流増強における、金属ナノ粒子サイズと密度の効果について検討した。LSPRは、粒子のサイズや粒子間距離等のパラメータに依存性して光の吸収波長や局在電場の分布が変化する。そのため、これらのパラメータを変化させることで、色素増感光電流の増強に与える影響を検証した。粒子-色素間距離は、2章で判明した最適値（約10 nm）とした。直径15–150 nmの金ナノ粒子を用いて光電流増強係数の粒子サイズ依存性を検討したところ、100 nmの粒子が最も増強に適していることがわかり、約5.4倍の増強係数が得られた。さらに、金ナノ粒子の吸着密度を増やすことで、カップリングの効果などによって光電流増強が起こる波長域がより長波長側にシフトすることから、色素の光吸収が少ない長波長での光電流増強に有利であることがわかった。

4章では、金ナノ粒子の量子ドット増感太陽電池への導入を行い、量子ドット増感光電流のLSPRによる増強について検討した。色素増感系の場合と同様に、量子ドット-金属ナノ粒子間距離の効果について検証し、その量子ドットサイズ依存性についても調べた。さらに、光電流増強に対するナノ粒子形状の効果についても調べた。まず、Pbイオンを含む溶液およびSイオンを含む溶液を交互にスピコートすることで、いわゆるSILAR（Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction）法により、酸化チタンを被覆した基板上に光増感剤としてPbS量子ドットを析出させた。このとき、SILAR法のスピコート回数を変えることで、TiO₂膜上に析出するPbS量子ドットのサイズを制御した。2章での検討と同様に、光電流増強係数に対する量子ドット-金属ナノ粒子間距離の効果について調べると、量子ドットが金属ナノ粒子に近づくにつれ、光電流の増強係数が大きくなり、さらに近づくとも増強が減衰した。このとき、量子ドットのサイズが小さいほど、増強に最適な量子ドット-金属ナノ粒子間距離が小さくなり、そのときの増強係数は大きくなることがわかった。近距離での減衰は、量子ドットと金属ナノ粒子の双極子間相互作用に基づく量子ドットから金属ナノ粒子へのエネルギー移動によるものであり、量子ドットサイズが小さい方が相互作用しにくく、エネルギー移動も生じにくいと考えられる。金属ナノ粒子のLSPRによる量子ドット増感光電流増強には、サイズの小さな量子ドットの方が適していることを初めて明らかにした。

次に、電析法によって作製した異方性金ナノ粒子を用いて、可視から近赤外領域での光電流増強波長域の制御を試みた。異方性金ナノ粒子は加熱に弱いので、酸化チタンの

代わりに、100 °C程度の低温で焼成できる酸化亜鉛薄膜により被覆し、PbS量子ドット増感光電流の増強スペクトルを得た。15秒間の電析で作製した異方性金ナノ粒子の場合、吸収ピークは波長820 nm、光電流増強のピークは940 nm付近にみられ、電析時間を60秒とした場合は、吸収ピークは1150 nmにシフトし、光電流増強係数ピークは波長1200 nmとなり、約3倍の光電流増強が見られた。粒子形状を原子間力顕微鏡(AFM)により観察すると、電析時間が長いほど粒子の突起が大きく、それによって増強が起こる波長域が長波長側にシフトしたと結論した。これらのことから、粒子形状を変化させることで、可視・近赤外領域において光電流増強波長域を制御できることが明らかとなった。

5章では、立方体状の銀ナノ粒子（銀ナノキューブ）をPbS量子ドット/ZnOナノワイヤ太陽電池へ導入した。2-4章では、金属ナノ粒子による光電流増強に対する様々な因子による効果を明らかにするために、光吸収層が薄く、二次元的な光電極を用いて検討を行ってきた。その結果として様々な新しい知見が得られたものの、その効率は低いものであった。そこで本章では、これまでに得られた知見も踏まえ、比較的高効率な太陽電池の効率をLSPRにより増強し、その際の、粒子の導入位置や導入量について検討を行った。

光電流の向上には、局在電場による効果以外にも、LSPRに基づく光散乱によって光路長が長くなる散乱効果がある。3次元的な光吸収層を持つ電極では、この散乱効果も活用することが重要だと考えられる。また、量子効率の高い太陽電池に金属ナノ粒子を導入する場合、LSPRの無輻射失活により、効率を下げってしまう可能性もある。これらのことから、吸収に比べて散乱の強い粒子を用いるのが良いと考えた。同じサイズの銀ナノキューブと金ナノキューブ（一辺80 nm）、それらとほぼ同じ体積の球状銀ナノ粒子（直径100 nm）について、Finite-difference time-domain (FDTD) 計算によって散乱および吸収スペクトルを比較した結果、銀ナノキューブが最適だと結論した。銀ナノキューブは、4章で用いた異方性粒子と同様、角の部分で強い局在電場を生じるという特徴もある。そこで、4-5%のエネルギー変換効率を示すPbS量子ドット/ZnOナノワイヤ太陽電池に、銀ナノキューブを導入した。

FTO被覆ガラス基板上にZnOナノワイヤを成長させ、PbS量子ドットを積層した。その際、量子ドット層内に平均粒径80 nmの銀ナノキューブを導入し、さらにその上に量子ドットを積層した。この基板に、金薄膜を蒸着し、単色光や擬似太陽光を照射して、光電変換特性を測定した。電子顕微鏡による基板の断面像から、PbS量子ドット層中で銀ナノキューブがおおよそ形状を保っていることがわかった。次に、光電変換特性の銀

ナノキューブ導入位置依存性について検討した。ZnOナノワイヤ上に直接NCを導入した場合は、擬似太陽光照射下での光電流は銀ナノキューブの導入により低下した。これは銀ナノキューブNCが量子ドットの光吸収を阻害したためだと考えられる。一方で、銀ナノキューブの導入位置をナノワイヤから遠くしていくと、量子ドットによって吸収できなかった光を銀ナノキューブが量子ドットに伝える効果などにより、エネルギー変換効率が向上することがわかった。さらに、銀ナノキューブの位置が対極に近づきすぎると光電流増強が減衰することから、銀ナノキューブの最適な導入位置があることがわかった。さらに、ZnOナノワイヤの長さを最適化した系において、銀ナノキューブ導入量依存性を検討した。その結果、導入量が多くなると徐々に変換効率増強係数が大きくなり、銀ナノキューブの総断面積がセル面積の2.4%のときに最大となって、さらに導入量を増やすと、増強係数が減衰することがわかった。この減衰は、増強効果よりも、量子ドットからナノキューブへのエネルギー移動や、ナノキューブによる電子と正孔の再結合に基づく電荷分離効率の低下によるものと考えられる。構造を最適化した量子ドット太陽電池の擬似太陽光照射下でのエネルギー変換効率は、ナノキューブがない場合の約1.3倍となり最大で6.03%の変換効率が得られた。

本研究により、色素増感光電流の金ナノ粒子による増強に対して、色素-ナノ粒子間距離、粒子サイズ、粒子密度に対する依存性を系統的に検証し、増強に最適な条件を明らかにした。さらに、LSPRによる量子ドット増感光電流の増強に対する量子ドット-金属ナノ粒子間距離と量子ドットサイズ、金属ナノ粒子形状の効果に関する新たな知見を得た。また、すでに高い効率を示すPbS量子ドット/ZnOナノワイヤ太陽電池においても、銀ナノキューブの導入位置や導入量などの最適化により、エネルギー変換効率をさらに向上できることを明らかにした。

今後の展望としては、従来の太陽電池でロスしていた光の有効利用を提案している。近赤外域にLSPRを示すITOや硫化銅ナノ粒子などによる、近赤外域でのさらなる光電流増強のほか、可視・紫外域における量子ドットの多励起子生成効率やホットキャリア生成効率のLSPRによる増強により、従来の変換効率を上回るような太陽電池が開発できるはずである。さらに、このような金属ナノ材料の増強効果は、本研究で扱った以外の様々なタイプの太陽電池や光触媒、蛍光増強や、表面増強ラマン散乱などにも応用することができ、本研究で得られた知見は、それらの研究に重要な指針を与えると期待される。

発表状況

本学位論文を構成する審査付き原著論文

- [1] T. Kawawaki, Y. Takahashi, and T. Tatsuma,
"Enhancement of Dye-Sensitized Photocurrents by Gold Nanoparticles: Effects of Dye-Particle Spacing"
Nanoscale **2011**, *3*, 2865. (第2章)
- [2] T. Kawawaki, Y. Takahashi, and T. Tatsuma,
"Enhancement of Dye-Sensitized Photocurrents by Gold Nanoparticles: Effects of Plasmon Coupling"
J. Phys. Chem. C **2013**, *117*, 5901 [on the cover of the issue]. (第3章)
- [3] T. Kawawaki and T. Tatsuma,
"Enhancement of PbS Quantum Dot-Sensitized Photocurrents by Plasmonic Gold Nanoparticles"
Phys. Chem. Chem. Phys. **2013**, *15*, 20247. (第4章)
- [4] T. Kawawaki, A. Asakura and T. Tatsuma, in preparation. (第4章)
- [5] T. Kawawaki, K. Saito, H. Wang T. Kubo, J. Nakazaki, H. Segawa and T. Tatsuma,
"Efficiency Enhancement of PbS Quantum Dot/ZnO Nanowire Heterojunction Solar Cells by Plasmonic Silver Nanocubes" Submitted. (第5章)

国際会議における発表

- [1] T. Kawawaki, Y. Takahashi, T. Tatsuma,
"Enhancement of dye-sensitized photocurrents by gold nanoparticles coated with thin TiO₂ films",
62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, s03-P-002,
Nigata, Japan, September 2011. (Poster)

[2] T. Kawawaki, Y. Takahashi, T. Tatsuma,
"Enhancement of Dye-Sensitized Photocurrents by Gold Nanoparticles: Effects of Particle Size and Density",
Pacific Rim Meeting 2012, A1-0938P, Honolulu, USA, October 2012. (Poster)

[3] T. Kawawaki, T. Tatsuma,
"Enhancement of PbS Quantum Dot-Sensitized Photocurrents by Plasmonic Gold Nanoparticles: Effect of Quantum Dot Size",
26th International Conference on Photochemistry, Leuven, Belgium, July, 2013.
(Poster)

[4] T. Kawawaki, A. Asakura, H. Nishi, T. Tatsuma,
"Plasmonic Enhancement of Photocurrents from Chemically Synthesized Quantum Dots"
The 6th International Symposium on Innovative Solar Cells, Tokyo, Japan, January, 2014. (Poster)

[5] T. Kawawaki, A. Asakura, H. Nishi, T. Tatsuma,
"Enhancement of PbS Quantum Dot-Sensitized Photocurrents by Plasmonic Gold Nanoparticles under Visible and Near-Infrared Light"
5th International Congress on Ceramics, F-01-002, Beijing, China, Aug., 2014.
(Oral)

[6] T. Kawawaki, K. Saito, H. Wang T. Kubo, J. Nakazaki, H. Segawa and T. Tatsuma,
"Efficiency Enhancement of ZnO Nanowire/PbS Quantum Dot Heterojunction Solar Cells by Plasmonic Nanoparticles"
The 7th International Symposium on Innovative Solar Cells, Tokyo, Japan, January, 2015. (Poster)

総説・解説

- [1] 川脇 徳久, 立間 徹, "量子ドット太陽電池", セラミックス, 49, 895-899 (2014).

受賞

- [1] 優秀ポスター賞 第1回 CSJ 化学フェスタ 2011 年 11 月
[2] 最優秀ポスター賞 第2回 CSJ 化学フェスタ 2012 年 10 月
[3] 優秀講演賞 第31回固体・表面光化学討論会 2012 年 11 月
[4] 表紙採用 アメリカ化学会発行 J. Phys. Chem. C 誌 2013 年 1 月
[5] 発明大賞 第10回東京大学学生発明コンテスト 2013 年 1 月
[6] 優秀ポスター賞 第3回 CSJ 化学フェスタ 2013 年 11 月
[7] 独立行政法人日本学術振興会特別研究員 DC2 採用 2014 年 4 月

謝辞

立間研究室で過ごした5年間では、就職して社会人生活を送っていたら体験できないような様々な出来事がありました。思い返せば、どんな困難も研究室の皆さんに支えてもらいながら、研究を続けることができました。

本博士論文の主査であり指導教官である東京大学生産技術研究所・立間徹教授には、研究指導だけでなく研究室生活の全般にわたって大変お世話になりました。研究者としての将来を親身になって考えてくださり、修士・博士課程の5年間を御指導して頂けたことを本当に感謝しています。心より御礼申し上げます。

坂井伸行助教、西弘泰助教には、研究に対する知見や実験方法など多くの助言をいただきました。また、研究室の運営に尽力くださったおかげで、円滑に研究を進めることができました。本当にありがとうございました。

高橋幸奈特任助教（現九州大学 助教）には、私の研究背景の基礎や実験手法を一から教えていただきました。多くの実験装置を使い、研究をすすめることができたのも、高橋さんのおかげです。感謝しております。

數間恵弥子博士、田邊一郎博士、古郷敦史博士にも、研究をすすめるうえで多くのことを教えていただきました。立間研究室の先輩方から頂いたアドバイスのおかげでより充実した研究生活を送ることができました。

私の研究をさまざまな面でサポートしてくださった黒岩さんや研究室の後輩とは楽しく、可笑しく研究生活を送ることができて本当に楽しい思い出になっています。特に朝倉くんや渡邊くんとディスカッションをしながら研究のことを考えることができたのは、今後の私にとっても大きな刺激となりました。

また、東京大学ならびに東京大学生産技術研究所奨励会、日本学生支援機構、独立行政法人日本学術振興会には、学生・研究生活を送る上で多大なご支援を賜りました。この場を借りて深く感謝申し上げます。

ご多忙の中、私の博士論文を審査してくださった、東京大学・尾張真則教授、藤岡洋教授、吉江尚子教授、小倉賢准教授に厚く御礼申し上げます。多くの有意義な助言を賜り、ありがとうございました。

最後に、これまで私の生活を応援し支えてくれた家族に心より感謝しています。本当にありがとうございました。