

## 高効率な光捕集・局在化を可能にする光アンテナの開発と その太陽電池への応用

The development of plasmonic antennae realizing light harvesting /localization and its application to solar cells

三澤 弘明 (MISAWA HIROAKI)

北海道大学・電子科学研究所・教授



### 研究の概要

放射ロスが小さいダークモードプラズモンやファノ効果を誘起する光アンテナ設計を明らかにする。さらに、局在プラズモンと分子系との強結合状態を利用した光アンテナを用いて緩和時間の増大を図り、プラズモン太陽電池において高効率な光の利用を可能にする方法論の基盤を構築する。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：局在プラズモン、ナノ材料、光物性

### 1. 研究開始当初の背景

太陽光は紫外から赤外波長域に至る幅広いスペクトルを有しており、地表に到達する太陽エネルギーの44%は波長800 nm以上の赤外光で占められている。しかし、シリコン太陽電池を含め、赤外光を高効率に光電変換できる太陽電池はほとんど存在しない。従来有効に利用する術がなく、光電変換としては未踏の赤外光を確実に電気エネルギーに変換できる革新的な太陽電池の開発が、高い光電変換効率の実現のためには不可避である。これまでに、研究代表者らは、酸化チタン単結晶基板上に「光アンテナ機能」を有する金ナノ構造をアレイ状に配置した金ナノ構造/酸化チタン電極界面に波長1050 nm付近の近赤外光を照射することにより、金ナノ構造に誘起される局在表面プラズモン共鳴に基づく光電流が観測されることを見出し、より高い光電変換効率を可能にする近赤外光による光電変換システムの開発の糸口を掴んだ。

### 2. 研究の目的

本研究では、局在プラズモンによって光を捕集・局在化させることが可能な「光アンテナ機能」を有する金ナノ構造/酸化チタン電極における電荷分離のメカニズムを明らかにするとともに、光電変換効率を増大させるための重要なキーとなる「光アンテナ」の機能を極限まで高めるための学理と技術を構築することを目的とする。

### 3. 研究の方法

大きな光電場増強を実現する光アンテナを創成するため、電子ビーム露光やスパッタリングを最適化し、光アンテナ特性の向上を図る。さらに、太陽光を金ナノ構造に強く結合させるナノシステムを開発するため、放射ロスが小さいダークモードプラズモンやファノ効果を誘起する光アンテナの設計、および光アンテナと分子/物質系との強結合状態を利用して光利用効率の向上を図る。これら光ナノアンテナの評価は超高速時間分解光電子顕微鏡を用いて近接場スペクトル、および位相緩和時間によって行う。

### 4. これまでの成果

電子ビーム露光条件やスパッタリング条件を最適化することにより、構造体同士がナノメートルで近接したナノギャップ金構造体を高精度かつ比較的広い面積(数cm<sup>2</sup>)に作製することに成功した。ナノギャップ金構造体自身や、近傍分子からの発光・蛍光/ラマン散乱計測より、本光アンテナ構造による光電場増強効果は高いことが示された。他方、酸化チタン単結晶基板上に同様の構造を配置して光電流を測定したが、単純な金ナノブロック構造の場合と比較したところ若干の光電流の増大が観測されたが、大きな増強は得られなかった。これは、金ナノ構造の局在プラズモンに基づくホットサイトにおける光電場増強は、電荷分離による正孔の形成と、そ

れに続く水の酸化反応には必要不可欠であるが、光電場増強の大きさは電荷分離の効率向上には大きな影響を及ぼさず、むしろ位相緩和による「時間的効果」がより重要であることを示唆している。そこで、光アンテナの位相緩和時間を増大させる「時間的効果」に着目し、光散乱の抑制を積極的に図ることが可能な光アンテナ構造を探索した。金の代わりにアルミニウムのナノ構造を半導体基板上に作製し、アルミニウムの吸収とプラズモン共鳴とを強結合させると光散乱を抑制できることを理論・実験の両面から明らかにした。

超高速時間分解光電子顕微鏡(TR-PEEM)を独自に開発し、金ナノブロック構造の放射ロスが小さいダークモードプラズモンの位相緩和時間を計測したところ14 fsであり、ブライモードの8 fsに比べて長寿命であることを実測から初めて明らかにした。プラズモン励起がトリガーとなる化学反応においては、電磁場を金属ナノ空間に閉じ込めることによる「空間的効果」と、位相緩和の寿命が影響を与える「時間的効果」が存在するが、本成果は、従来、計測することが困難で議論できなかった「時間的効果」を解明するために極めて有効な手段となる。さらに、ブライモードとダークモードの周波数を一致させた金/誘電体/金の3層からなるナノギャップ積層構造を作製し、光学特性と光電場増強効果を明らかにした。本構造においては、2つのモード間の干渉によるファノ共鳴が誘起され、反射スペクトルに光散乱が著しく抑制されることによって生ずるディップが観測された。また、TR-PEEMを用いて本構造の位相緩和時間を測定したところ、本来禁制であるダークモードとブライモード間の遷移が構造の歪みから許容となることを見出した。これは近接場スペクトル計測のみでは得ることができない新しい知見であり、その学術的価値は極めて高い。

局在プラズモンと振動子強度の大きい分子系との強結合を誘起するために、金属ナノ構造基板に真空蒸着によりポルフィリン系分子のJ会合体を形成させ、分光測定を行った。その結果、プラズモン共鳴帯にエキシトン-プラズモン強結合に基づくラビ分裂が出現することを確認した。また、サブピコ秒の過渡吸収分光計測システムを構築し、エキシトン-プラズモン強結合状態の緩和過程のダイナミクスを追跡したところ、プラズモンの緩和時間よりも長い~200 fsの寿命が得られ、強結合によってプラズモンの緩和時間を増大させることに成功した。本研究で強調すべき点は、ネガ型レジストの2光子重合法を利用した独創的な分子パターンニング法を用いることで、強い電場増強が生じるホットサイトへのJ会合体

分子の空間選択的な配置を可能にし、強結合状態の定量的な評価に初めて成功した点である。金ナノ構造-ポルフィリン分子強結合系のエキシトン-プラズモン強結合状態の形成を誘起することが可能であることを明らかにした。

さらに電解質水溶液の代わりにホール移動層としてワイドバンドギャップp型半導体である酸化ニッケルを用いて全固体プラズモン太陽電池を構築した。開発した太陽電池は全て無機物を用いているため、長時間の光照射でも安定な光電流が得られおり、世界初の安定な透明太陽電池への発展が期待される。

#### 5. 今後の計画

光電変換効率の向上のためには光電場増強による「空間的効果」よりも位相緩和時間による「時間的効果」が有効であることが示唆された。それを実現するためにダークモードプラズモン、ダークモードプラズモンとブライモードプラズモンの干渉によるファノ効果、およびエキシトン-プラズモン強結合が有効であることが示されており、本効果の詳細をさらに検討する。また、これら新規的なプラズモンを駆使し、光アンテナの機能を飛躍的に向上させるナノ構造を半導体基板上に作製してプラズモン太陽電池に実装する。さらに、本研究によって明らかになった人工光合成への展開も積極的に進める。

#### 6. これまでの発表論文等(受賞等も含む)

1. X. Shi, K. Ueno, T. Oshikiri, H. Misawa, J. Phys. Chem. C, 117, 24733-24739 (2013).
2. Q. Sun, K. Ueno, H. Yu, A. Kubo, Y. Matsuo, H. Misawa, Light: Science & Applications, 2, e118 (2013).
3. K. Ueno, H. Misawa, NPG Asia Mater., 5, e61 (2013).
4. X. Shi, K. Ueno, N. Takabayashi, H. Misawa, J. Phys. Chem. C, 117, 2494-2499 (2013).
5. Y. Nishijima, K. Ueno, Y. Kotake, K. Murakoshi, H. Inoue, H. Misawa, J. Phys. Chem. Lett., 3, 1248-1252 (2012).
6. 三澤 弘明、「プラズモニック化学：人工光合成・太陽電池への展開」、光化学討論会特別講演賞(2013)。他68件

ホームページ

<http://misawa.es.hokudai.ac.jp/>  
[misawa@es.hokudai.ac.jp](mailto:misawa@es.hokudai.ac.jp)