

太陽電池の高効率化を実現する  
金ナノ粒子のプラズモン現象導入に関する研究

西城 理志

奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科

情報機能素子科学研究室

2014年3月14日

# 目次

## 主要な略語一覧

### 第一章 序論

1-1. 研究背景	3
1-1-1. 環境及びエネルギー	3
1-1-2. 太陽電池概要	3
1-1-3. 単結晶シリコン太陽電池	4
1-1-4. 色素増感太陽電池	5
1-2. バイオナノプロセス	7
1-3. プラズモン現象の太陽電池応用	8
1-4. 本研究の位置付け及び特徴	11
1-5. 論文の構成	11
1-6. 参考文献	12

### 第二章 プラズモニックナノ粒子の精製とその特性

2-1. はじめに	14
2-2. ナノ粒子作製プロセス	14
2-2-1. 金ナノ粒子作製プロセス	14
2-2-2. 金銀コアシェル構造ナノ粒子作製プロセス	18
2-2-3. SiO <sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子作製プロセス	20
2-3. プラズモニックナノ粒子の光学特性	24
2-4. minT1-LF によるナノ粒子の複合構造	26
2-4-1. バイオナノプロセスを利用した金ナノ粒子導入法	26
2-4-2. minT1-LF による金ナノ粒子サテライト修飾構造作製プロセス	27
2-4-3. SiO <sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子の選択吸着実験	30
2-5. ナノ粒子作製プロセスに関する考察	31
2-6. まとめ	32
2-7. 参考文献	32

### 第三章 Si 基板及び c-Si 太陽電池に対するプラズモン現象導入

3-1. はじめに	34
3-2. ナノ粒子導入プロセス、及び基板上におけるナノ粒子の光学特性	34
3-2-1. ナノ粒子導入プロセス	34
3-2-2. 基板上におけるナノ粒子の光学特性	35
3-2-3. 基板上における光学特性への考察	38

3-3.	ナノ粒子導入プロセスの改善、及びその光学特性-----	39
3-3-1.	SiO <sub>2</sub> 被膜ナノ粒子導入プロセス及びその光学特性-----	39
3-3-2.	ナノ粒子導入プロセスに関する考察-----	43
3-4.	単結晶シリコン太陽電池に対する導入-----	44
3-5.	基板に対するナノ粒子導入プロセスに関する考察-----	50
3-6.	まとめ-----	51
3-7.	参考文献-----	51
<b>第四章</b>	<b>色素増感太陽電池に対するプラズモン現象導入</b>	
4-1.	はじめに-----	52
4-2.	色素増感太陽電池作製プロセス-----	52
4-3.	プラズモニックナノ粒子導入による特性変化-----	56
4-4.	プラズモン導入に関する考察-----	61
4-4-1.	結果の有意性に関する考察-----	61
4-4-2.	ナノ粒子による散乱効果-----	62
4-4-3.	プラズモン増強電場による効果-----	65
4-4-4.	遷移確率-----	67
4-4-5.	考察による結論-----	67
4-5.	まとめ-----	68
4-6.	参考文献-----	68
<b>第五章</b>	<b>総論及び今後の課題</b>	
5-1.	本論文の主要結果-----	70
5-2.	今後の課題-----	70
	研究業績-----	72
	謝辞-----	74

## 主要な略語一覧

略語	名称
APTES	3-アミノプロピルトリエトキシシラン (3-aminopropyltriethoxysilane)
ALD	原子層堆積法 (Atomic Layer Deposition)
BNP	バイオナノプロセス (Bio Nano Process)
c-Si	単結晶シリコン (Crystal Silicon)
DSSC	色素増感太陽電池 (Dye-Sensitized Solar Cell)
EB 蒸着	電子ビーム蒸着 (Electron Beam Evaporation Coating)
EELS	電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy-Loss Spectroscopy)
GNP	金ナノ粒子 (Gold Nano Particle)
ICP-MS	誘導結合プラズマ質量分析法 (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry)
IPCE	外部量子収率 (Incident photon to current conversion efficiency)
LSPR	局在表面プラズモン (Localized Surface Plasmon Resonance)
MPA	3-メルカプトプロピオン酸 (3-mercapto propionic acid)
PVP	ポリビニルピリジン poly(4-vinylpyridine)
SEM	走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope)
TCO 基板	透明導電基板 (Transparent Conductive Oxide)
TEM	透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope)

TEOS	オルトケイ酸テトラエチル (Tetraethyl Orthosilicate)
Tris	トリスヒドロキシメチルアミノメタン (Tris(hydroxymethyl)aminomethane)

# 第一章 序論

## 1-1. 研究背景

### 1-1-1. 環境及びエネルギー

現在、我々の社会のエネルギーのほとんどは石炭、石油などの化石燃料と原子力発電などに頼っている。しかし化石燃料は採掘資源であり、無限に供給が期待されるものではない。採掘技術の向上とともに採掘可能な化石燃料は増加しているが、限りある資源である以上いずれは枯渇するという問題がある。更に近年では、化石燃料の燃焼の際に発生する CO<sub>2</sub> が地球温暖化の原因であるという問題も並列して立ち上がっており、エネルギー資源を化石燃料に依存し続けることに関して人類は大きな危惧を持っている。一方、新たなエネルギー源として有効に活用されてきた原子力発電においても、放射性廃棄物の処理問題や、一度事故が起こった時の影響の規模の大きさの問題などがあり、先行きには不安が多い。しかし今後も、人類が持続可能な社会を保ち続けるためにはエネルギーは必要不可欠なものである。従って次世代のエネルギー源として、自然エネルギーの利用など様々な研究がなされており、その内の一つが太陽電池である。

太陽から地球に降り注ぐエネルギーは膨大であり、人類が使用するエネルギーの総量は、太陽から地球に注がれるエネルギーの一時間分相当程度であると言われている。また太陽のエネルギーは、人類が地上に居る限りはほぼ無限に供給されるため、そのエネルギー量は絶対的である。太陽電池はそのエネルギーを人類が利用可能なエネルギーに変換する技術であり、太陽電池技術は化石燃料や原子力発電などに対して、環境負荷が低く、且つ枯渇の心配がないエネルギー生産方法であると言える。現在は、変換効率や電力供給の安定性などの面で、他のエネルギー生産方法を完全に代替することは不可能であるが、未来を見据えた人類の発展のためには、その技術向上は必要不可欠なものと言えるだろう。

### 1-1-2. 太陽電池概要

太陽エネルギーを元に発電を行うものは概して太陽電池と呼ばれるが、その発電原理や構造などは非常に様々である。表 1.1 は使用される材料によって大まかにその種類を分けたものである[1]。これらの太陽電池はそれらの製造コストや特性などによって様々な用途で利用されている。現在最も実用的に利用されているのは結晶系のシリコン太陽電池であり、そのシェアは 80 % 以上である[2]。発電効率も 20 % 以上と比較的高く、原料もシリコンであり、構造もシンプルであることから大量生産が可能である。材料コスト低減や作製プロセスの効率化のためにアモルファス系などの研究が行われている。

より高効率を目指す太陽電池として GaAs や CIGS (CuInGaSe<sub>2</sub>) などの化合物系が研

究されており、これらの太陽電池は薄膜軽量化も期待されている。ただしこれらの太陽電池は、材料として有害物質を使用せねばならず、環境負荷が懸念されており、低環境負荷材料の研究も平行して行われている。宇宙用などの作製コストより変換効率を重視するような用途としては、GaAs や InGaP などの利用波長の異なるいくつかの太陽電池を複数層積み重ねることによって 40%以上の非常に高い変換効率を実現した多接合型の太陽電池が開発されている。更にレンズや反射鏡を用いることによって変換効率の上昇とともに原料使用量を大幅に削減する太陽電池として、集光型の太陽電池も研究されている。集光系太陽電池では、レンズなどの光学的な方法と追尾機能などにより、非集光系に比べて絶対値で7~10 %程度の効率向上が測られている[3]。

上記のシリコン系や化合物系とはかなり異なる構造をしているのが有機系太陽電池である。有機系太陽電池にも色素増感型太陽電池や、導電性ポリマーを利用した有機薄膜系、ペロブスカイト系など様々な種類があるが、基本的には無機材料を用いた太陽電池より材料コストが安く、無機材料には困難なフレキシブル化や意匠性を付与出来るなどの特徴がある。現状では、変換効率や耐久性などの面で実用化には至っていないが、今後の成長が期待され活発に研究が行われている。

表 1.1 太陽電池の種類およびその最高効率。

材料	分類		変換効率 (%)
シリコン系	結晶系	単結晶系	25.0
		多結晶系	20.4
	薄膜系	アモルファス系	13.4
		ヘテロ接合	24.7
化合物系	単結晶系	GaAs	~26.0
		CdTe	19.6
	多結晶型	CIGS	20.8
	多接合型		~44.4
有機系	色素増感		11.3
	有機半導体		~16.2

### 1-1-3. 単結晶シリコン太陽電池

本研究でも取り扱う太陽電池であるため、簡単な構造や動作原理などに関して言及したいと思う[4]。

基本的なセル構造は単純で、p/n 接合のダイオードである。図 1.1 に示したのが pn 接合の模式図とそのバンド構造である。表面である n 型 Si 側から太陽光が入射し、電子正孔対が生成される。生成されたキャリアは、pn 接合の内部電界に導かれて、電子は上部電極、正孔は下部電極に集められ起電力が発生する。表面での再結合損失

がなく、抵抗損失もないような理想的な素子を仮定すると、c-Si 太陽電池の理論限界効率は 30 %程度ではないかと言われている。実際の c-Si 太陽電池においては、含まれる不純物や結晶欠陥により少数キャリアの寿命が低下し、結晶表面での再結合なども存在するため、それらを低減する製造工程が必要である。

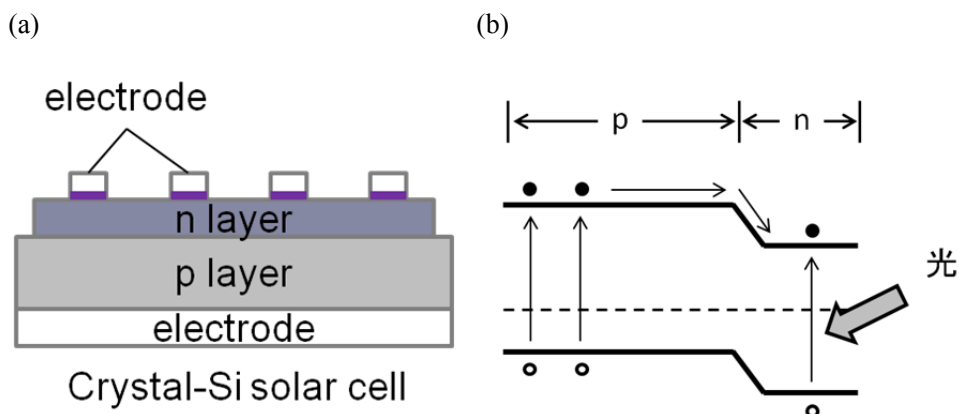


図 1.1 (a) c-Si 太陽電池の模式図。(b) c-Si 太陽電池のバンド構造。

太陽電池の損失の一つとして大きなものに、入射時の損失というものがある。太陽電池表面で反射してしまった光は、光電変換効率に寄与することはなく、完全に損失となってしまう、従って太陽電池表面での反射を低減させる必要がある。表面反射を低減する方法としては、シリコンよりも屈折率の小さい膜(反射防止膜)を表面に形成して反射率を下げる方法や、表面に微細な凹凸構造(テクスチャ構造)を形成して、一旦反射された光を再度入射させる方法などが用いられている。このような技術は光閉じ込め技術と呼ばれており、c-Si 太陽電池の表面テクスチャは、アルカリ溶液を用いた異方性エッチングを利用したランダムピラミッドが多く用いられているが、レーザープロセスなどを用いることでより効率的に光閉じ込めを行える構造の表面テクスチャの形成なども行われている。

#### 1-1-4. 色素増感太陽電池

色素増感太陽電池は、スイスのグレッツェル教授が発明した太陽電池であり、その構造は透明導電性膜付のガラス基板に対して、多孔質金属酸化膜で構成された電極(アノード極)を形成し、その金属酸化膜に対して可視光増感できるような色素を吸着させたような形である。最も一般的には多孔質金属酸化膜として酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )が用いられており、平均粒径は 20~25 nm のナノ結晶アナタース型酸化チタンを 500 °C で焼結したものである。焼結後の  $\text{TiO}_2$  粒子層膜は 5~20  $\mu\text{m}$  程度で、空隙率は ~60 % であり、多孔質膜の実効表面積は見かけの基板表面積の 1000 倍以上である。この広大な表面にカルボキシル基を有する光増感色素を化学的に結合し、ヨウ素とヨウ素化物イオンからなる電解液を浸透させ、Pt もしくはカーボンブラック担持の対向電極(カ



ソード電極)を接合させることで、色素増感太陽電池は作製される。

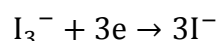
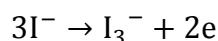
次に色素増感太陽電池の動作原理について説明する。図 1.2 には色素増感太陽電池の構造の模式図と、動作原理の概略図を示した。

#### 【動作原理】

- ① 色素が光を吸収し、キャリアを生成する。
- ② 酸化チタンの伝導帯に電子が供給される。
- ③ 供給された電子は、透明導電膜付きのガラス基板に移動し、外部回路を通してカソード電極へと移動する。
- ④  $I_3^-$  がカソード極を通して電子を受取り、 $I^-$  になる。
- ⑤ 酸化チタンに電子を供給して酸化状態にある色素は、 $I_3^-$  から電子を受取り中性分子に戻る。

電解液において発生する反応は以下の通りである。

#### 【反応式】



酸化チタンの価電子帯にある電子は、光照射により伝導帯に励起されるが、酸化チタンのバンドギャップは結晶系にもよるが約 3.0 eV と広いため可視光ではほとんど励起することができない。この問題を解決するために、可視光を効率よく吸収できるルテニウム錯体色素を用いることで、広波長域の光を吸収可能にし、吸収励起状態に上がった色素分子から酸化チタンの伝導帯に電子注入を行わせている。このような電子移動を可能にするためには、色素分子の励起準位が酸化チタンの伝導帯よりもエネルギー準位が高いことが必要となる。ルテニウム錯体と酸化チタンの間の電子移動は逆反応と比較して速いため電荷分離が有効に行われる。より効果的な光吸収率を有する色素の研究も行われており、Ru を用いない増感色素の研究なども進展している。

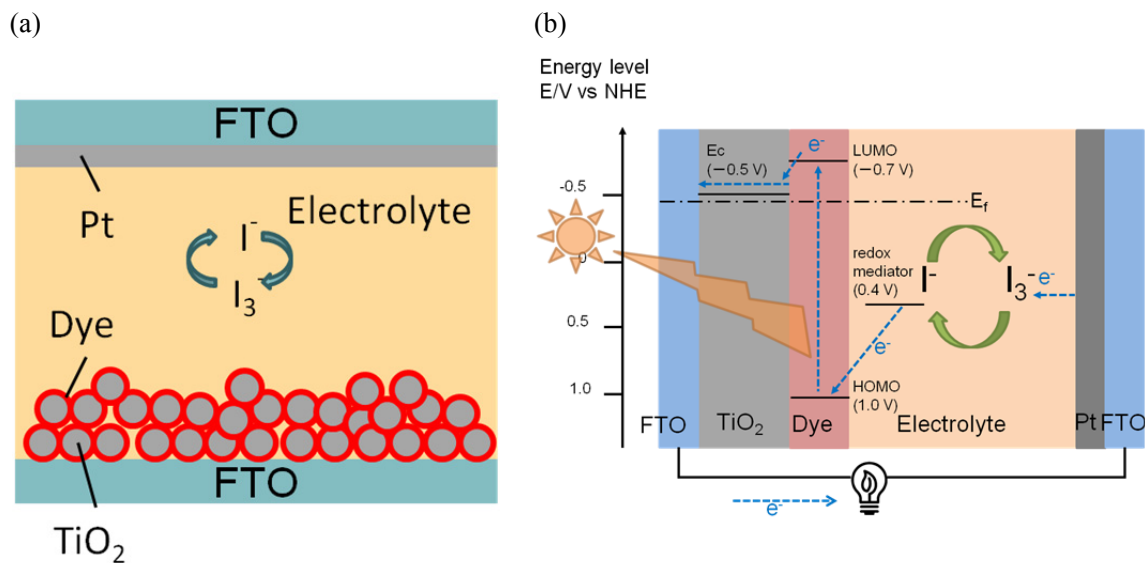


図 1.2 (a) DSSC の構造模式図。 (b) DSSC 太陽電池の動作原理。

## 1-2. バイオナノプロセス

我々の研究グループでは、金属ナノ粒子のナノ構造を作製する手法として、リソグラフィなどのトップダウンプロセスとは異なる、生体超分子を利用したバイオナノプロセス (BNP) 技術をこれまで提案し、電子デバイス作製への応用を報告してきた[5-11]。生体超分子をテンプレートとして利用することで、それらが持つ無機材料を析出するバイオミネラライゼーション能力や、自己組織化能力によって、無機材料のナノ構造をトップダウンプロセスでは不可能な精度で実現することも可能となる。

特に本研究室では、図 1.3 に示すようなフェリチンと呼ばれる球殻状超分子に注目している。フェリチンは球殻状のタンパク質で、24 量体で構成されており、外径は 12nm、空孔の径は 7nm である。生物界に広く存在する鉄保存用のタンパク質で、その球殻内部に鉄のナノ粒子を担持可能である。加えてサブユニットを遺伝子改変することによって、鉄以外の様々な金属ナノ粒子を担持可能になる。フェリチンの構造は DNA により設計されているため、球殻内部に生成されるナノ粒子のサイズ均一性が極めて高いなどのメリットなどもある。

このフェリチンに対して、N 末端に Ti に吸着するペプチド(minTBP-1)が修飾することで、フェリチン自体を Ti に特異的に吸着する機能を付与することも出来、この Ti に特異的に吸着するフェリチンは、minT1-LF と呼ばれる。minT1-LF は minTBP-1 内にポジティブチャージとネガティブチャージを持っており、それらのチャージが Ti 上のチャージと静電的作用で強く結合する[12,13]。静電的作用で結合することから、Si にも吸着可能であるが、溶媒に界面活性剤である Tween20 を 0.1 %入れることによって、結合力の

違いから minTi-LF を Ti にのみに選択吸着させることができる。このプロセスは、Si 基板上やガラス基板に Ti をあらかじめパターニングしておくことで、minTi-LF が入った溶液を滴下するだけで Ti パターニング上にものみ吸着させることができ、非常に簡便なプロセスであると言える。このように任意の場所にものみ特異的に吸着可能である性質や、ナノ構造を作製可能であること、ナノ粒子を運搬する事ができ、自己組織化出来るような機能を利用することで、次世代のデバイス作製技術として期待されている。

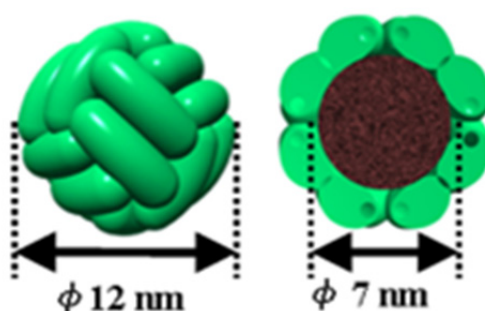


図 1.3 フェリチンの模式図(左: 外部構造, 右: 断面構造)。

### 1-3. プラズモン現象の太陽電池応用

プラズモン現象とは、金、銀、銅などのナノ粒子・ナノ構造体が、紫外～近赤外域の波長の光電場とカップリングを起こして、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)と呼ばれる、光閉じ込め現象を起こすことを言う。LSPR 現象が発生したような場合、光の回折では不可能なナノメートル領域に光エネルギーを閉じ込めることが可能になる、ナノ粒子・ナノ構造体近傍において、著しく増強された局所電場が形成される、などの現象が発生する。

増強電場が発生する原理を簡単に説明すると[14-16]、図 1.4 左図のように光の波長に比べて十分に小さい金属ナノ粒子に光を照射すると、光の振動電界によって図 1.4 右図のようにあたかも平行平板コンデンサー内にナノ粒子が居るかのような状況になり、金属ナノ粒子表面に存在する自由電子の集団運動が誘起され、金属ナノ粒子内部で電気的な分極が引き起こされて電気双極子が形成される。この結果、金属ナノ粒子表面に局所的な電界が生じて、近接場光が金属ナノ粒子表面近傍に局在すると共に、光電場増強が誘起される。また二つ以上の金属ナノ粒子が近接した場合には、金属ナノ粒子に局在するプラズモン励起により形成された双極子同士が相互作用を起こし、更に大きな増強電場が生じる。

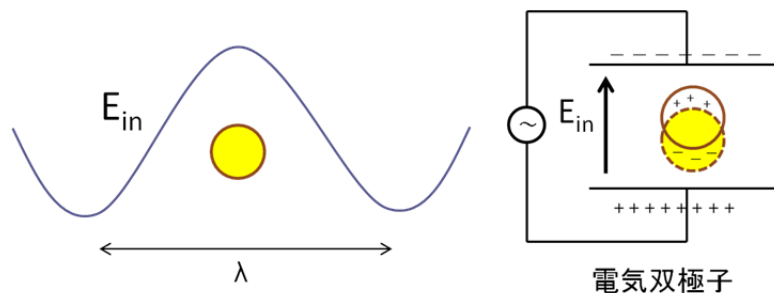


図 1.4 LSPR の発生原理の模式図。

ところが、金属ナノ粒子にはそれぞれ固有振動数があり、特定の波長の光が入射した場合に表面プラズモンの振動数と一致し、電気双極子の振動が誘起されて、その波長の光閉じ込めが発生する。この特定の波長がいわゆるプラズモン吸収と呼ばれるものであり、金コロイド溶液が赤紫色に着色して見える現象である。このプラズモン吸収波長は、金属ナノ粒子の種類、形状、そして周囲の誘電率といったファクターで決定される。球状の金コロイドは波長 530 nm 付近に表面プラズモン吸収が存在し、赤紫色を呈しているが、形状をロッド状(円柱状)にすると、ロッドの短軸に起因する 530 nm 付近の吸収と、ロッドの長軸に起因する吸収が発現することが知られている。長軸のプラズモン吸収波長はアスペクト比で決定され、アスペクト比が大きくなるほど長軸の表面プラズモン吸収は長波長側にシフトし、可視光域から近赤外域に偏光する。

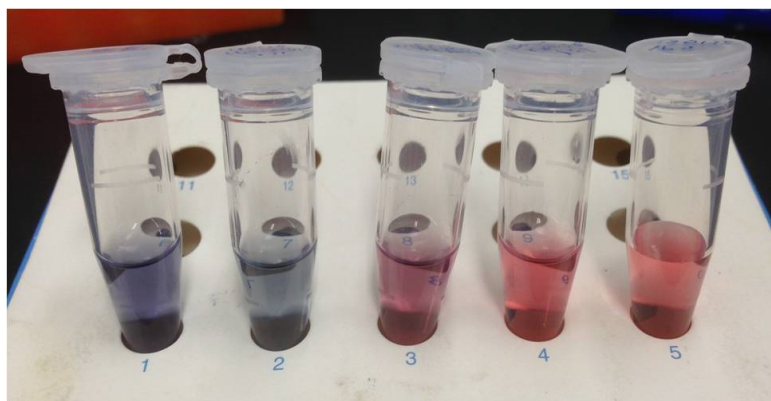


図 1.5 粒子形状変化による金コロイド溶液のプラズモン吸収波長変化の例。

このプラズモン現象によって発生する光閉じ込め効果を太陽電池の効率上昇に繋ぐという試みが近年盛んに行われている[17-19]。太陽電池のプラズモン現象を活用する取り組みとして、主に 2 通りの方法が考えられている。一つは有機色素や半導体の光励起効率を高めるためにプラズモンの増強電場を用いるという、プラズモニックナノ粒子を光アンテナのように用いる方法である。もう一つは、プラズモン現象によって発生した

双極子分離を電子遷移へと変換し、光電変換を行うというアプローチである[20]。前者においては、局在プラズモンによって誘起された金属表面の近接場光は、金属ナノ粒子の形状に依存して、限定されたナノ空間に局在し大きな光電場増強を生み出す。従って、金属ナノ粒子近傍に配置された分子は、極めて大きな光電場増強を感じることで、高い確率で光励起される。後者は、双極子分離から直接的にキャリアを取り出すというものであり、色素増感太陽電池において有機色素から励起されたキャリアが酸化チタン層に移動して電荷分離が起こると似たようなプロセスだが、機構的には解明されていない部分が多い。

また素子に対して、実際にプラズモニックナノ粒子を導入したような場合には、プラズモン吸収以外にナノ構造体による光散乱現象も同時に発生する。薄膜太陽電池に対してプラズモニックナノ粒子を導入したような場合、図 1.6 に示したような効果が期待される[17]。表面上に金属ナノ粒子を配置したような場合には、ナノ構造による光散乱が発生し、表面反射が低減され且つ光路長が増大することでセル全体の光吸収量が上昇する。pn 接合の界面のような、キャリア励起面にプラズモニックナノ粒子を配置した場合、プラズモン現象により発生した増強電場によってキャリア励起が促進される効果が期待される。

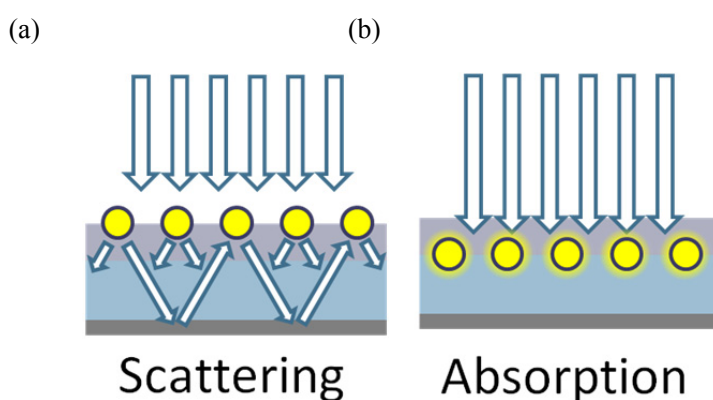


図 1.6 (a) 金属ナノ粒子表面配置による散乱効果の模式図。  
(b) 金属ナノ粒子内部配置によるプラズモン吸収の模式図。

色素増感太陽電池にプラズモニックナノ粒子を導入した研究も数多く報告されており、酸化チタン層に銀ナノアイランドなどを作製して、光電変換効率が上昇したという報告[21]や、基板に対して銀ナノ粒子を配置することで光電変換効率が上昇したなど、様々な報告が成されている。しかしこれらの報告は、ナノ粒子の形状のバラ付きや、ナノ構造による散乱効果の影響などから、外部量子効率が広い波長域で上昇しており、プラズモン吸収自体がどの程度実際に、効率上昇に寄与しているかははっきりしない部分

があり、局在プラズモンの双極子分離を、直接的に電子遷移に変換可能であるかは、未だ議論が成されている。

#### 1-4. 本研究の位置付け及び特徴

本研究では、バイオナノプロセスで培ってきたナノ粒子作製技術や、ナノ構造体作製技術をプラズモン分野にも広げ、特に太陽電池分野に対して応用することを目的としている。バイオナノプロセスを利用することで、従来のトップダウンプロセスでは困難な精度のナノ構造の作製が可能になり、更にはバイオナノプロセス特有の自己組織化能力や選択吸着能力などを利用することで、これまで不可能だったナノ構造体を実現し、それらの太陽電池技術応用が期待される。将来的には、プラズモン現象が太陽電池に対して最も効率的に適用されるプラズモニック粒子配置を、バイオナノプロセスの自己組織化などを利用することで、簡便なプロセスでプラズモン現象を利用した太陽電池の高効率化の実現が期待される。

本論文では、プラズモン現象を示すナノ粒子作製プロセスの検討を行い、実際にバイオナノプロセスを太陽電池作製プロセスに組み込む研究を行った。加えて、導入するプラズモニックナノ粒子の構造を調整することで、色素増感太陽電池におけるプラズモン現象の光電変換効率上昇の原理の検討を行った。

#### 1-5. 論文の構成

本論文は、研究概要を含めて、5章で構成される。

第二章では、プラズモン現象を示す金ナノ粒子の作製方法、及びそれらの粒子をバイオナノプロセスに対して適用可能にするためのナノ粒子構造の作製の検討を行った。更に作製された粒子の光学特性を測定し、プラズモニックナノ粒子の評価を行った。

第三章では、第二章で作製したプラズモニックナノ粒子を、バイオナノプロセスを利用して平板基板に対して導入するプロセスの検討を行った。その上で、単結晶シリコン太陽電池に対して、同様の方法でプラズモニックナノ粒子を導入し、その光電変換効率の評価を行った。

第四章では、第二章で作製したプラズモニックナノ粒子を、色素増感太陽電池に対して導入し、色素増感太陽電池におけるプラズモン現象の光電変換効率上昇の原理の検討を行った。

## 1-6. 参考文献

- [1] NREL, Best research photovoltaic cell efficiencies Rev. 12-4-2013
- [2] 太陽光発電マーケット 2012, 株式会社 資源総合システム
- [3] 小長井 誠, 山口真史, 近藤道雄 編著, “太陽電池の基礎と応用”, 培風館, (2010)
- [4] 浜川 圭弘, 桑野 幸徳 共編, “太陽エネルギー光学”, 培風館, アドバンスト エレクトロ シリーズ I-3, (1994)
- [5] I. Yamashita: J. Mater. Chem. 18 (2008) 3813.
- [6] K. Iwahori, R. Takagi, N. Kishimoto, and I. Yamashita: Mater. Lett. 65 (2011) 3245.
- [7] T. Matsui, N. Matsukawa, K. Iwahori, K. Sano, K. Shiba, and I. Yamashita: Langmuir 23 (2007) 1615.
- [8] A. Miura, T. Hikono, T. Matsumura, H. Yano, T. Hatayama, Y. Uraoka, T. Fuyuki, S. Yoshii, and I. Yamashita: Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) L1.
- [9] T. Hikono, T. Matsumura, A. Miura, Y. Uraoka, T. Fuyuki, M. Takeguchi, S. Yoshii, and I. Yamashita: Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 023108.
- [10] S. Kumagai, S. Yoshii, N. Matsukawa, K. Nishio, R. Tsukamoto, and I. Yamashita: Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 083103.
- [11] B. Zheng, M. Uenuma, K. Iwahori, N. Okamoto, M. Naito, Y. Ishikawa, Y. Uraoka, and I. Yamashita: Nanotechnology 22 (2011) 275312.
- [12] T. Hayashi, K. Sano, K. Shiba, Y. Kumashiro, K. Iwahori, I. Yamashita, and M. Hara: Nano Lett. 6 (2006) 515.
- [13] Y. Wang, G. Chen, M. Yang, G. Silber, S. Xing, L. H. Tan, F. Wang, Y. Feng, X. Liu, S. Li, and H. Chen: Nat. Commun. 1 (2010) 87.
- [14] 山田 淳 監修, “プラズモンナノ材料の最新技術”, シーエムシー出版, 新材料・新素材シリーズ, (2009)
- [15] 山田 淳 監修, “プラズモンナノ材料の開発と応用”, シーエムシー出版, 新材料・新素材シリーズ, (2006)

- [16] “プラズモニクス ～光・電子デバイス最善線～”, エヌ・ティー・エス出版, (2011)
- [17] H. A. Atwater and A. Polman: *Nat. Mater.* 9 (2010) 205.
- [18] S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, and M. A. Green: *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 093105.
- [19] M. Ihara, M. Kanno, and S. Inoue: *Physica E* 42 (2010) 2867.
- [20] Y. Tian, T. Tasuma: *Chem. Commun.*, 1810 (2004).
- [21] M. Ihara, K. Tanaka, K. Sakai, I. Honma, K. Yamada: *J. Phys. Chem. B*, 101, (1997) 5133.



## 第二章 プラズモニックナノ粒子の精製と

### その特性、及びバイオナノプロセス応用

#### 2-1. はじめに

第一章で述べたように、金属ナノ粒子表面で励起されるプラズモン現象は様々な分野で注目されている。本研究では、プラズモン現象の示す光トラッピング現象と散乱効果を、実際に太陽電池に応用することを目的として、特に金ナノ粒子に注目してプラズモン現象の研究を行った。本項では、プラズモン現象を引き起こす金ナノ粒子の作製工程、及びデバイス応用する上で有用となるバイオナノプロセス利用のために必要な、タンパク質や他の物質との複合構造の検討を行った。更に作製したナノ粒子の光学特性や物性などの評価の結果を述べる。

#### 2-2. ナノ粒子作製プロセス

##### 2-2-1. 金ナノ粒子作製プロセス

実験において使用した金ナノ粒子作製プロセスを示す。一般的にクエン酸法と呼ばれる、還元剤により金イオンを還元してナノ粒子を作製する方法を利用して金ナノ粒子を作製した[1]。

##### [金ナノ粒子作製]

###### 準備試薬

- ・ 塩化金(Ⅲ)三水和物 (Gold(Ⅲ) chloride trihydrate): Sigma-Aldrich, 520918-1G, 分子式:  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- ・ クエン酸(Ⅲ)ナトリウム二水和物 (Trisodium citrate dihydrate): 和光純薬工業, 191-01785, 分子式:  $\text{C}_8\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- ① 塩化金(Ⅲ)三水和物をエッペンに 10 mg 以上秤量。塩化金(Ⅲ)秤量の際には、酸化を防ぐため金属製のスパチュラを使用しない。秤量後エッペンはアルミ箔で覆い、遮光を行った。
- ② 溶液濃度が 10 mg/ml になるように Milli-Q 水を添加し、塩化金(Ⅲ)を溶かす。溶液 1 ml をマイクロピペットで量り取り 300 ml のフラスコに移し、さらに 99 ml の Milli-Q 水を加え 100 倍希釈溶液を作製した。
- ③ フラスコを時計皿で蓋をした状態で、回転数 700 rpm でスターラーで攪拌しながら 250 °C で沸騰するまで加熱し、沸騰後は 150 °C で 30 min ほど加熱し続けた。
- ④ クエン酸(Ⅲ)ナトリウムを薬包紙に 0.1 g 秤量し、10 ml の Milli-Q 水を添加し

て濃度 1 (w/v)%の溶液を作製した。

- ⑤ 30 min 攪拌後、濃度 1 (w/v)%のクエン酸ナトリウムの還元剤を 3.5 ml 入れ、沸騰を維持したまま 60 min 加熱攪拌した。
- ⑥ 回転数 200 rpm ほどでゆっくり攪拌したまま、2 h ほど自然冷却した。

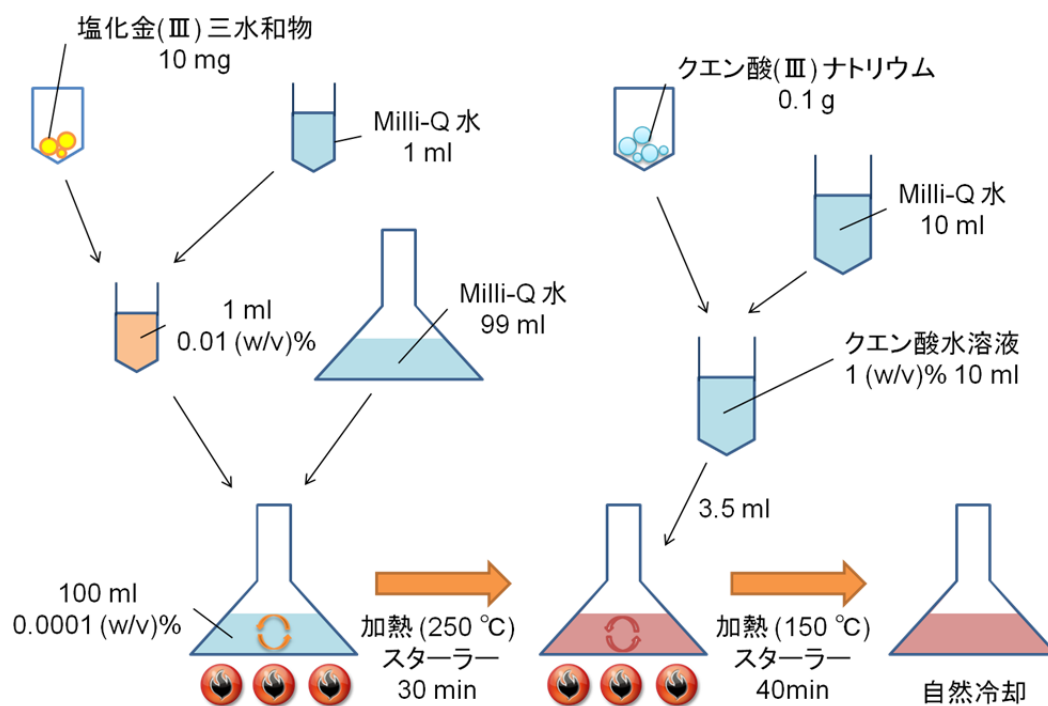


図 2.1 金ナノ粒子作製プロセスの手順の模式図。

こうして生成された金ナノ粒子の SEM 画像は図 2.2 に示した通りである。TEM 観察から得られた金ナノ粒子の平均粒径はおよそ 15 nm であった。

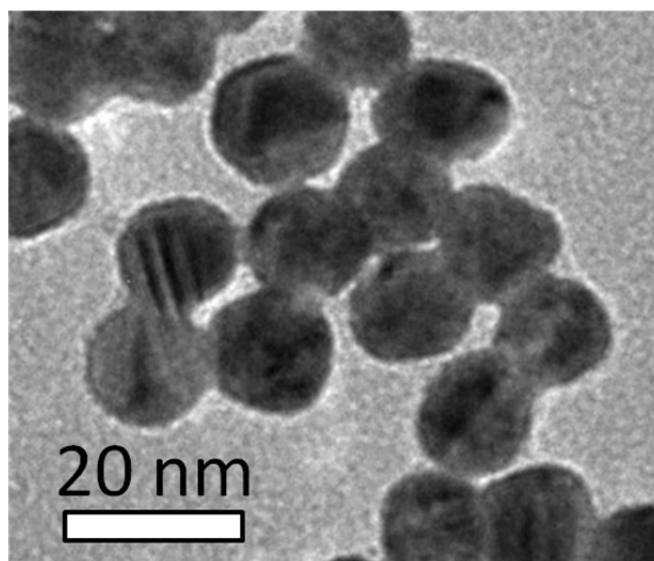


図 2.2 クエン酸法を利用した金ナノ粒子作製プロセスによって作製された粒径約 15 nm の球形金ナノ粒子の TEM 画像。

上記、金ナノ粒子作製プロセスで生成された金ナノ粒子を、更に大粒径にするために下記の方法を用いた[2]。

#### [金ナノ粒子大粒径化]

##### 準備試薬

- ・ 塩化金(Ⅲ)三水和物 (Gold(Ⅲ) chloride trihydrate): Sigma-Aldrich, 520918-1G, 分子式:  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- ・ クエン酸(Ⅲ)ナトリウム二水和物 (Trisodium citrate dihydrate): 和光純薬工業, 191-01785, 分子式:  $\text{C}_8\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- ① 金ナノ粒子作製プロセスと同様の工程で、塩化金(Ⅲ)の濃度 0.1 mg/ml の溶液を 100 ml 作製した。
- ② 無加熱の状態で 10 min スターラーで攪拌した。
- ③ 上記の金ナノ粒子作製プロセスで作製した金ナノ粒子溶液を 12 ml 添加し、濃度 1 (w/v)%のクエン酸ナトリウム溶液を還元剤として 500  $\mu\text{l}$  添加した。
- ④ 250°Cで加熱し沸騰後、150 °Cに加熱温度を下げ 45 min 攪拌した。
- ⑤ 加熱処理後、回転数 200 rpm 程度でゆるく攪拌しながら 2 h ほど自然冷却。最後にクエン酸ナトリウムの濃度が 989  $\mu\text{M}$  になるように調節するため、2.02 ml の濃度 1 (w/v)% のクエン酸還元剤を添加した。

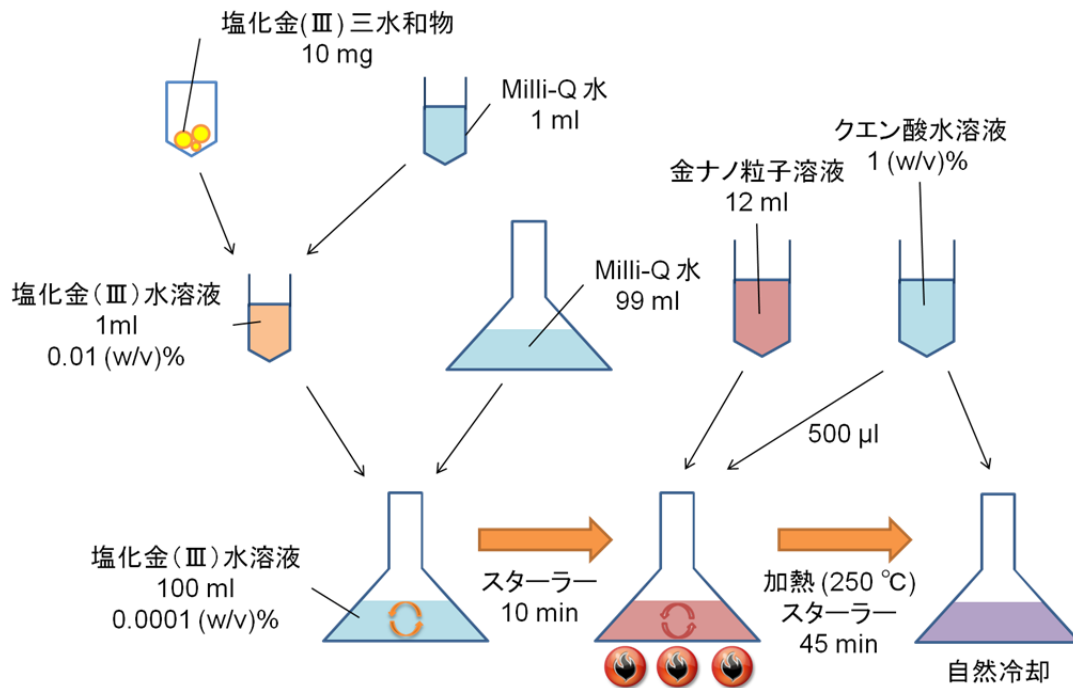


図 2.3 金ナノ粒子大粒径化プロセスの手順の模式図。

こうして生成された大粒径の金ナノ粒子の SEM 画像は図 2.4 に示した通りである。TEM 観察から得られた金ナノ粒子の平均粒径はおよそ 30 nm であった。

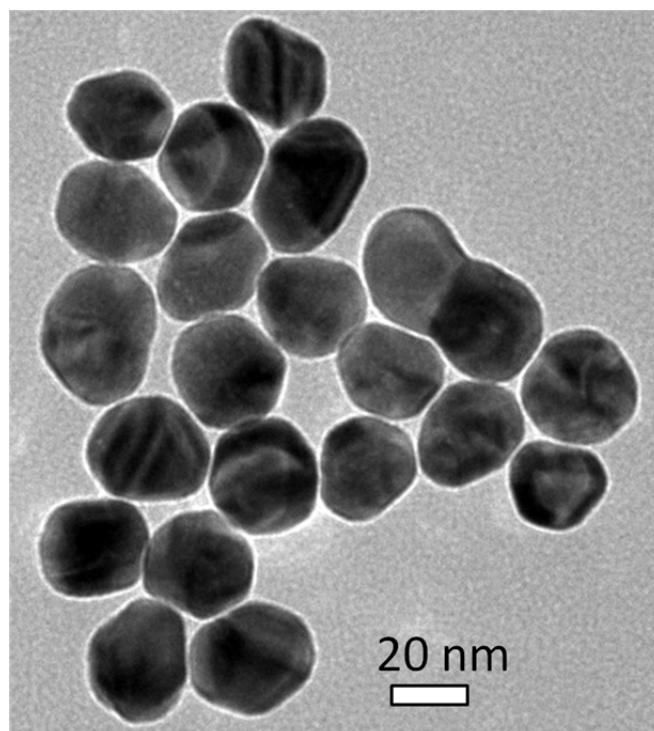


図 2.4 金ナノ粒子(図 2.2 )を更に、金ナノ粒子大粒径化プロセスによって大粒径化された粒径 30 nm の球形金ナノ粒子の TEM 画像。

## 2-2-2. 金銀コアシェル構造ナノ粒子作製プロセス

2-2-1. 節の金ナノ粒子作製プロセスに、途中で硝酸銀水溶液を加えることにより、金ナノ粒子に対して銀の被膜を行い、Au@Ag コアシェル構造のナノ粒子を作製した。

### [金銀コアシェルナノ粒子作製]

#### 準備試薬

- ・ 塩化金(Ⅲ)三水和物 (Gold(Ⅲ) chloride trihydrate): Sigma-Aldrich, 520918-1G, 分子式:  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
  - ・ クエン酸(Ⅲ)ナトリウム二水和物 (Trisodium citrate dihydrate): 和光純薬工業, 191-01785, 分子式:  $\text{C}_8\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
  - ・ 硝酸銀 (Silver nitrate): Sigma-Aldrich, 209139-25G, 分子式:  $\text{AgNO}_3$
- ① 塩化金(Ⅲ)三水和物をエッペンに 10 mg 以上秤量。塩化金(Ⅲ) 秤量の際には酸化防止のため金属製のスパチュラを使用しない。秤量後エッペンはアルミ箔で覆い、遮光を行った。
  - ② 溶液濃度が 10 mg/ml になるように Milli-Q 水を添加し、塩化金(Ⅲ)を溶かす。溶液 1 ml をマイクロピペットで量り取り 300 ml のフラスコに移し、さらに 99 ml の

Milli-Q 水を加え 100 倍希釈溶液を作製した。

- ③ フラスコを時計皿で蓋をした状態で、回転数 700 rpm でスターラーで攪拌しながら 250 °C で沸騰するまで加熱し、沸騰後は 150 °C で 30 min ほど加熱し続けた。
- ④ クエン酸(Ⅲ)ナトリウムを薬包紙に 0.1 g 秤量し、10 ml の Milli-Q 水を添加して濃度 1 (w/v)% の溶液を作製した。
- ⑤ 30 min 攪拌後、濃度 1 (w/v)% のクエン酸(Ⅲ)ナトリウムの還元剤を 3.5 ml 入れ、沸騰を維持したまま 20 min 加熱攪拌した。
- ⑥ 硝酸銀 5 mg を Milli-Q 水 294  $\mu$ l に添加し、濃度 17 mg/ml の硝酸銀水溶液を作製する。
- ⑦ 溶液を攪拌しながら、濃度 17 mg/ml の硝酸銀水溶液 0.25 ml を一滴ずつ滴下した。
- ⑧ 濃度 1 (w/v)% のクエン酸(Ⅲ)ナトリウム溶液 3.5 ml をゆっくり滴下した。
- ⑨ 更に 20 min 程スターラーで攪拌した後、2 h ほどゆっくり自然冷却を行った。

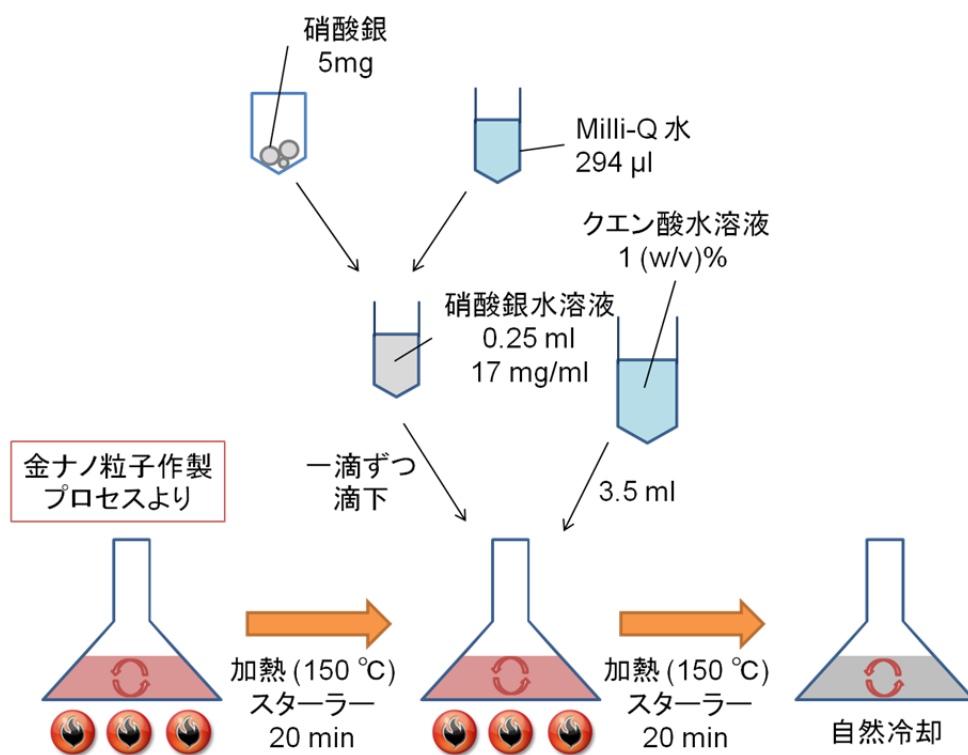


図 2.5 金銀コアシェルナノ粒子作製プロセスの手順。

こうして生成された大粒径の金ナノ粒子の SEM 画像は図 2.6 に示した通りである。TEM 観察から得られた金ナノ粒子の平均粒径はおよそ 15 nm であった。

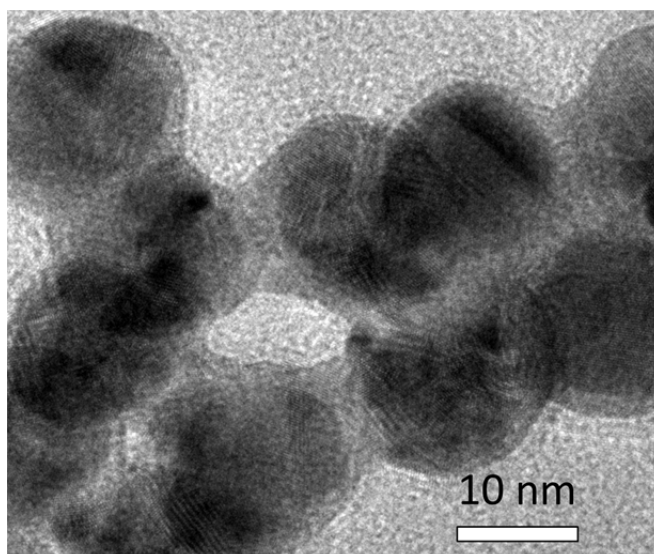


図 2.6 金銀コアシェルナノ粒子作製プロセスによって作製された粒径約 15 nm の球形 Au@Ag ナノ粒子の TEM 画像。

### 2-2-3. SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子作製プロセス

2-2-1. 節で作製した金ナノ粒子に対して、SiO<sub>2</sub> 被膜を行った。SiO<sub>2</sub> 被膜には SiO<sub>2</sub> ナノ粒子を作製する Stöber 法を応用した方法を利用した[3-5]。

#### [ナノ粒子 SiO<sub>2</sub> 被膜]

##### 準備試薬

- ・ MPA (3-mercapto propionic acid): 99+ %, Sigma-Aldrich, M5801-5G, 分子式: HSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H
  - ・ エタノール: 99.5 %, 和光純薬工業, 057-00456, 分子式: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH
  - ・ 2-プロパノール: 和光純薬工業, 166-04836, 分子式: (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH
  - ・ TEOS(オルトケイ酸テトラエチル-Tetraethyl orthosilicate): 東京化成工業, 分子式: (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>Si
- ① MPA 8.7 μlを取り、991.3 μlのエタノールに添加し希釈して濃度 0.1 M の溶液を作製した。なお作業はドラフト内で行った。
  - ② 更に濃度 0.1 M の MPA 希釈溶液を 20 μl取り、エタノール 980 μlを添加し、50 倍に希釈し 2 mM の溶液を作製した。
  - ③ 2-2-1. 節で作製した金ナノ粒子溶液を 1 ml ずつ 3 つのエッペンに取り、12 ~ 15 krpm, 5 min, 4 °Cで遠心分離を行った。
  - ④ 上清取り除き、Milli-Q 水 480 μlに沈殿した 3 つ分の金ナノ粒子を取り、約 500 μlにした。(沈殿部分に残った溶液を、3 つ合わせて 20 μlとみなした。)

- ⑤ 金ナノ粒子溶液 500  $\mu\text{l}$  に濃度 0.1 M の MPA 溶液を 20  $\mu\text{l}$  添加し vortex で攪拌した。その後溶液を、2.5 ml の 2-プロパノールに添加し 10 min 程度 vortex とローターで攪拌を行った。
- ⑥ 更に Milli-Q 水 585  $\mu\text{l}$  を添加し、vortex で攪拌を行った。
- ⑦ 溶液をビーカーに移し、回転数 700 rpm 程度でスターラー攪拌を行いながら、アンモニア水 90  $\mu\text{l}$  を添加し、続けて TEOS を 3  $\mu\text{l}$  添加し、10 ~ 60 min 程度スターラーで攪拌を行った。
- ⑧ 溶液を超遠心装置で、30 krpm, 10 min, 4  $^{\circ}\text{C}$  で遠心分離し、バッファをエタノールで置換した。

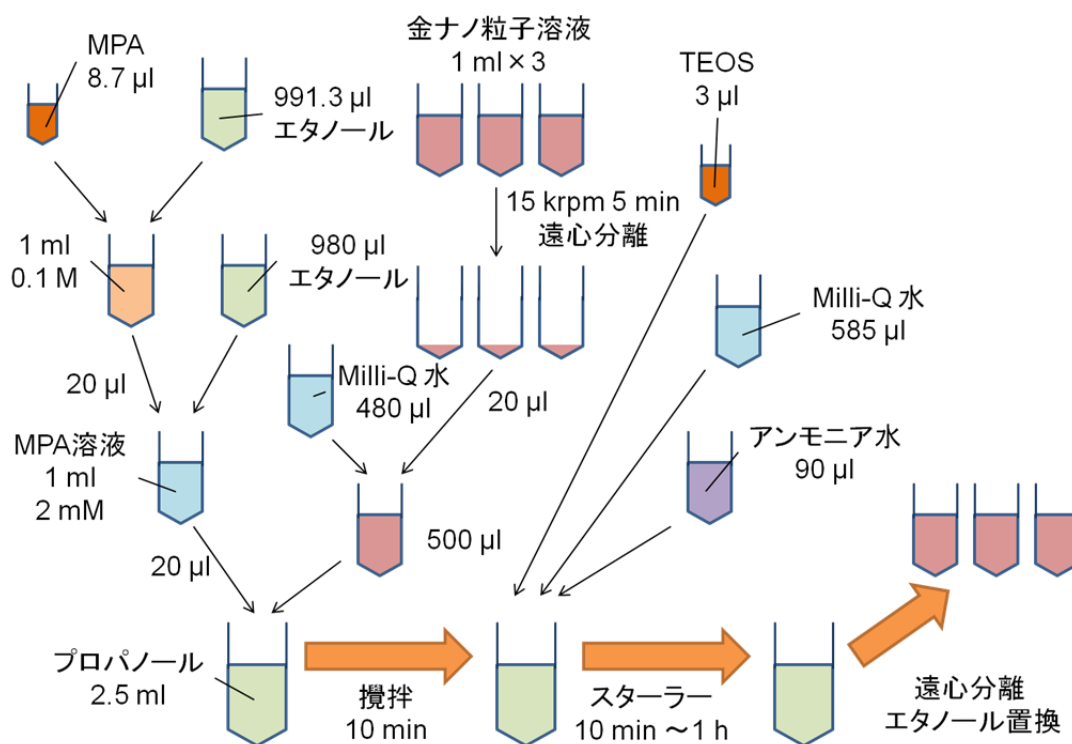


図 2.7 ナノ粒子  $\text{SiO}_2$  による被膜プロセスの手順の模式図。

こうして生成された  $\text{SiO}_2$  被膜された金ナノ粒子の TEM 画像は図 2.8 に示した通りである。図 2.8 は 60 min 間 TEOS と反応させた粒径 30 nm の金ナノ粒子であり、 $\text{SiO}_2$  膜厚は 30 nm 程度であった。



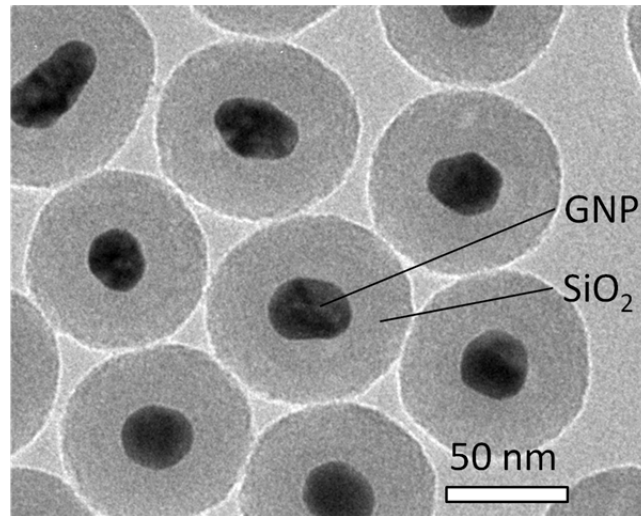


図 2.8 ナノ粒子 SiO<sub>2</sub> 被膜プロセスによって作製された 30 nm 金ナノ粒子に膜厚 30 nm 程度の SiO<sub>2</sub> 被膜を行った Au@SiO<sub>2</sub> ナノ粒子の TEM 画像。

#### [SiO<sub>2</sub> 被膜膜厚の制御]

この SiO<sub>2</sub> で被膜を施した金ナノ粒子は、以降の三章、四章でデバイスに対してプラズモン現象を導入する際に利用した。デバイス応用を行うに際し、プラズモンを発生させる金ナノ粒子から、デバイスまでの距離をコントロールすることが可能になるように、SiO<sub>2</sub> の膜厚を制御できるように反応をコントロールする検討を行った。

ナノ粒子 SiO<sub>2</sub> 被膜プロセスの工程⑦における攪拌時間を調整することで反応時間を調整し、SiO<sub>2</sub> の膜厚制御が可能になる。各反応時間において得られたナノ粒子が図 2.9 である。反応時間と膜厚の関係は、図 2.10 に示した通りであり、反応時間と SiO<sub>2</sub> 被膜の膜厚はほぼ正比例の関係にあることが分かった。

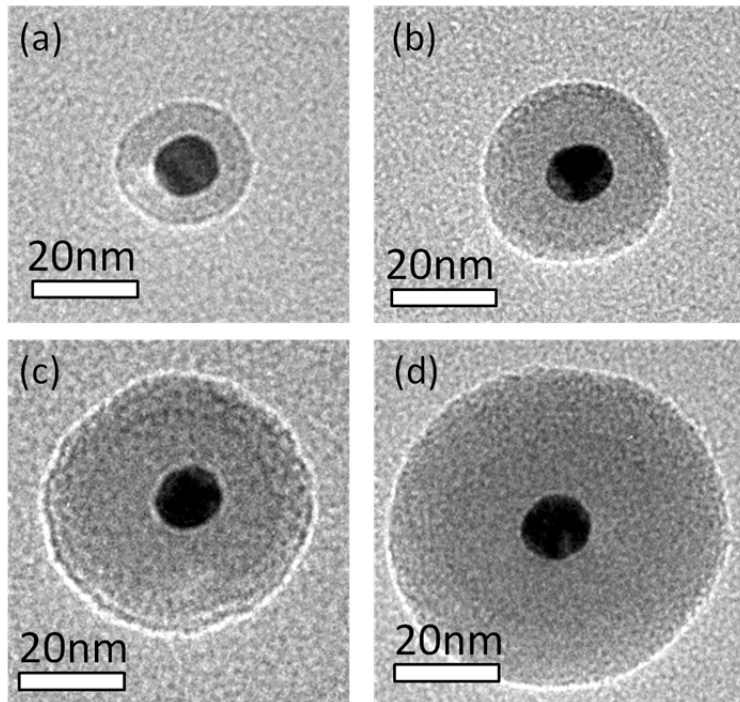


図 2.9 ナノ粒子 SiO<sub>2</sub> 被膜プロセスの反応時間のコントロールによって得られた膜厚の異なる SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子ナノ粒子の TEM 画像。

それぞれ反応時間(a) 10 min (b) 20 min (c) 30 min (d) 40 min。

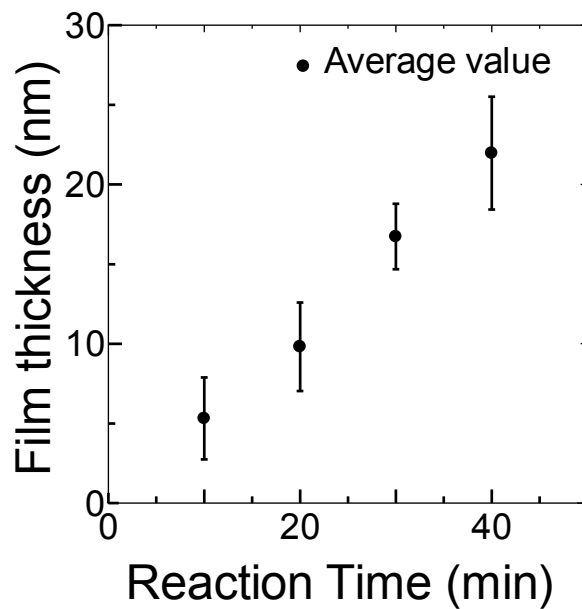


図 2.10 ナノ粒子 SiO<sub>2</sub> 被膜における SiO<sub>2</sub> 膜厚の反応時間依存性。

### 2-3. プラズモニックナノ粒子の光学特性

2-2. 節で作製した金ナノ粒子の溶媒中における光学特性を、紫外可視分光法(GE Healthcare, Ultrospec 3300 pro)を用いて測定を行った。図 2.11 の赤線で示したのが、金ナノ粒子作製プロセスで作製した、粒径約 15 nm の金ナノ粒子の吸光度、青線で示したのが、大粒径化を行った粒径約 30 nm の金ナノ粒子吸光度、紫線で示したのが、金ナノ粒子に銀被膜を行った金銀コアシェル構造のナノ粒子の吸光度である。15 nm の金ナノ粒子の光吸収ピークは波長 519 nm であり、30 nm の金ナノ粒子の光吸収ピークは波長 528 nm であり、大粒径化により 10 nm 程度プラズモン吸収ピークが赤外偏向したことが分かる。また金銀コアシェル構造のナノ粒子の場合、波長 400 ~ 490 nm 付近にかけてプラズモン吸収ピークが発生しており、物質構造によりプラズモンピークが大きく変化していることが分かる。図 2.12 の青線で示したのは 30 nm の金ナノ粒子であり、橙線で示したのは 30 nm の 2-2-1. 節のプロセスで金ナノ粒子に SiO<sub>2</sub> 被膜を行った粒子の吸光度である。バックグラウンドが高かったため、SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子溶液の濃度は、金ナノ粒子の溶液の濃度に比べて 1/4 倍にして測定を行った。SiO<sub>2</sub> の被膜を行うことで、プラズモンピークは波長 528 nm から 538 nm へと 10 nm 程度の赤外偏向を起こす。また SiO<sub>2</sub> 被膜が出来ることにより、全体的にバックグラウンドが上昇していることから、SiO<sub>2</sub> 被膜を行うことでナノ粒子の散乱が上昇していることが分かる。短波長側でバックグラウンドが上昇しているのは、レイリー散乱により短波長側の散乱が上昇しているためと考えられる。

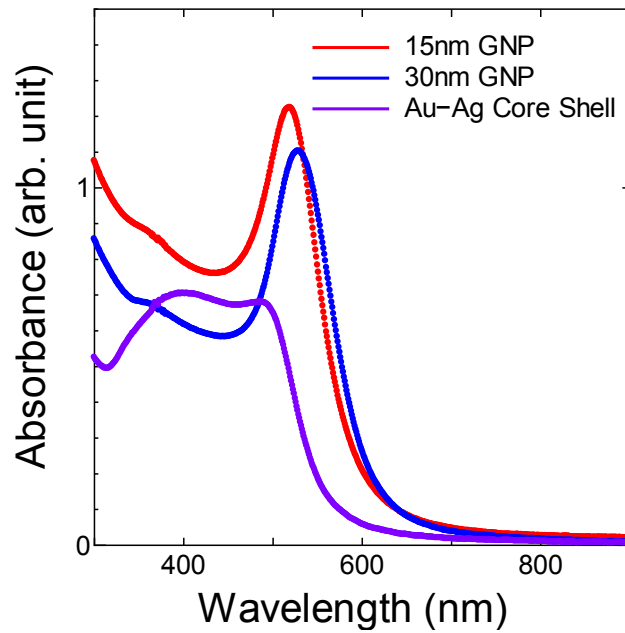


図 2.11 作製したプラズモニックナノ粒子の溶媒中における吸光度。赤は粒径 15 nm の金ナノ粒子、青は粒径 30 nm の金ナノ粒子。紫は Au@Ag コアシェル構造のナノ粒子の吸光度。

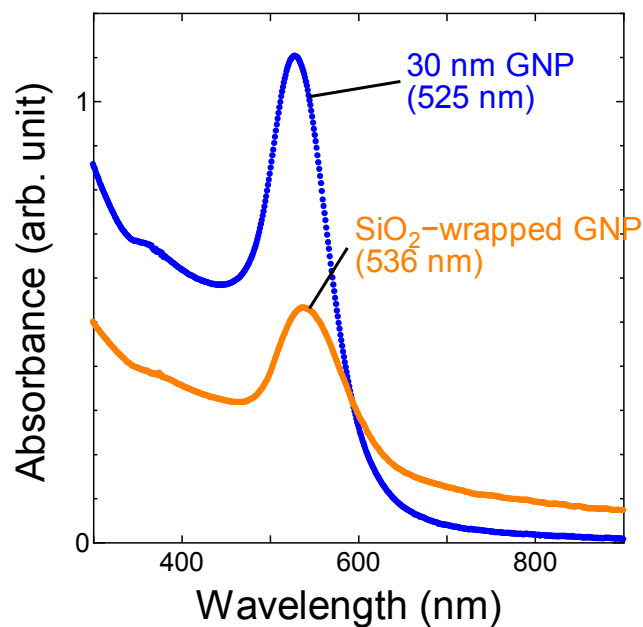


図 2.12 生の金ナノ粒子と SiO<sub>2</sub> 被膜を行った金ナノ粒子の溶媒中における吸光度の比較。青は 30 nm の金ナノ粒子の吸光度、橙は 30 nm の金ナノ粒子に対して 30 nm の SiO<sub>2</sub> 被膜を行ったナノ粒子の吸光度。

## 2-4. minT1-LF によるナノ粒子の複合構造

### 2-4-1. バイオナノプロセスを利用した金ナノ粒子導入法

ナノ粒子を平板上に高密度で均一配置する技術として、minT1-LF と呼ばれるチタンに対して特異的に吸着する機能を有するバイオプロテインを利用するバイオナノプロセスが確立している[6-9]。一般的なバイオナノプロセスでは、フェリチンの球殻内にバイオミネラリゼーションにより金属ナノ粒子を合成する。これにより均一なサイズの金属ナノ粒子を利用可能になる。しかしこの方法の場合、金属ナノ粒子の粒径はフェリチンの球殻のサイズ、7 nm に制限されてしまう形となる。プラズモンの光吸収ピークは、金属ナノ粒子の形状及び粒径に依存することは前項でも示したとおりであり、プラズモンの光吸収を十分に利用するためには、一般的なバイオナノプロセスでは困難である。

この問題点を改善する手段として、バイオプロテイン内部に金属ナノ粒子を合成するのではなく、合成した金ナノ粒子に対して機能性バイオプロテインを修飾する、通常とは逆のプロセスを本研究室では考案している[6-9]。この手法の一つとして、金ナノ粒子の外側に minT1-LF をサテライト状に修飾することで(図 2.13)、大粒径の金ナノ粒子に対してもバイオナノプロセスの利点である高密度分散配置、及び minT1-LF によるチタンに対する選択吸着能力の付与が可能になった[10,11]。

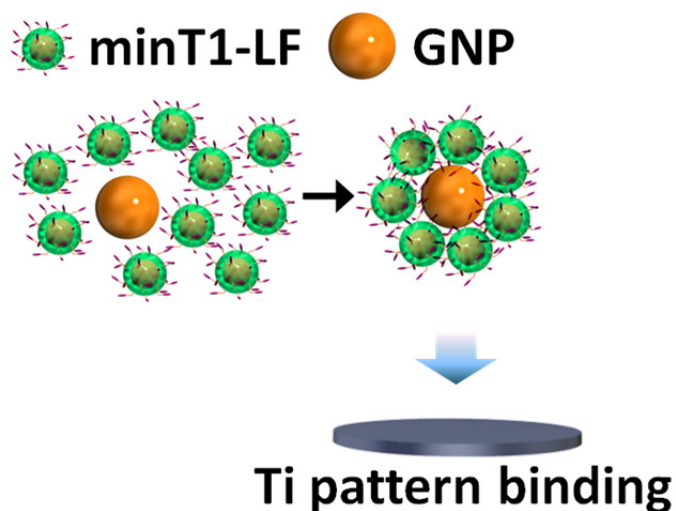


図 2.13 minT1-LF をサテライト状に修飾した金ナノ粒子の模式図。

本研究では単結晶シリコン太陽電池に対して、金ナノ粒子のプラズモン吸収を効果的に導入する方法として、この minT1-LF による金ナノ粒子サテライト修飾構造を利用した。更にこのプロセスが  $\text{SiO}_2$  を被膜した金ナノ粒子に対しても、応用可能であるかの検討を行った[6]。

## 2-4-2. minT1-LF による金ナノ粒子サテライト修飾構造作製プロセス

### [minT1-LF 金ナノ粒子サテライト修飾構造作製]

- ① 金ナノ粒子溶液を 1 ml 取り、15 krpm, 5 min, 4 °C で遠心分離を行った。
- ② 上清を取り除き、0.5 ml の Milli-Q 水で溶液置換を行った。
- ③ 濃度 2.6 mg/ml (5.2  $\mu$ M) の minT1-LF (バッファ: 50 mM, Tris-HCl (pH 8.0)) 20  $\mu$ l に、金ナノ粒子溶液を 200  $\mu$ l 添加し、ピペッティングを行った。
- ④ この状態で金ナノ粒子が minT1-LF に修飾されるまで、1 day, 4 °C で静置した。
- ⑤ 十分に置いた溶液を、15 krpm, 5 min, 4 °C で遠心分離を行った。
- ⑥ 上清を取り除き、5 mM の Tris-HCl (pH 8.0) を 200  $\mu$ l 添加し、ピペッティングを行った。これを更に 15 krpm, 5 min, 4 °C で遠心分離を行った。
- ⑦ 余分な minT1-LF を除去するために、⑥の作業を計 5 回程度繰り返した。

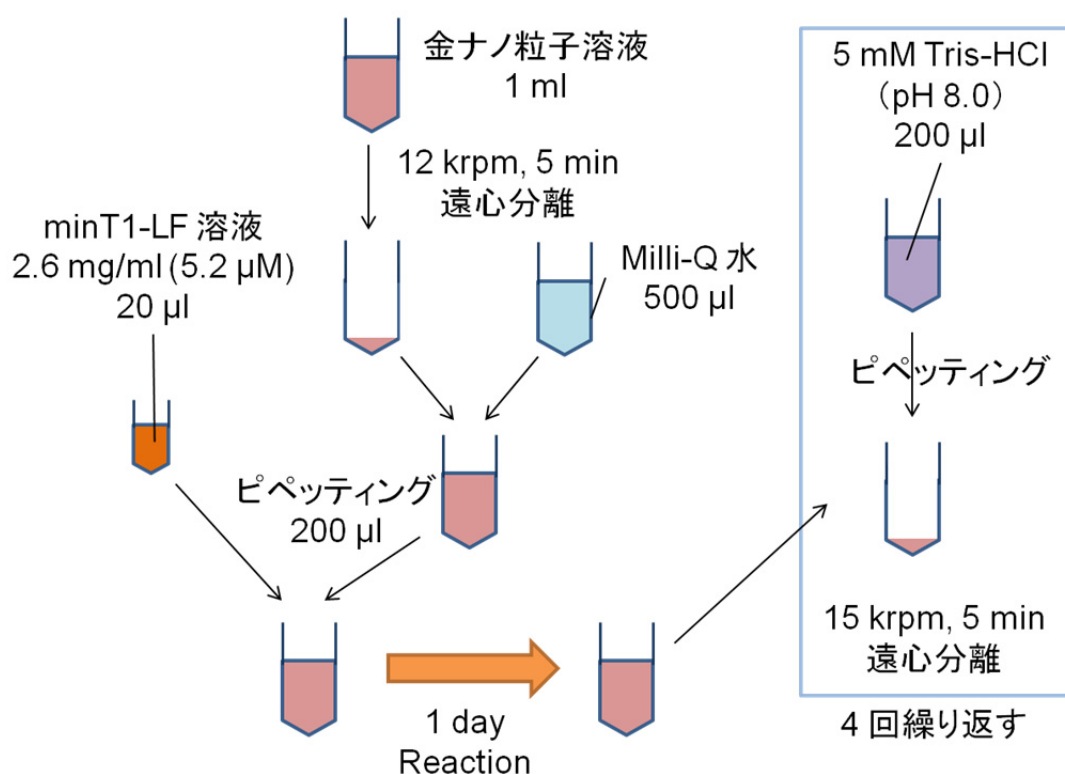


図 2.14 minT1-LF 金ナノ粒子サテライト修飾構造作製プロセスの手順の模式図。

こうして生成された minT1-LF でサテライト状に修飾された金ナノ粒子の TEM 画像は図 2.15 に示した通りである。白い影で表されている部分が minT1-LF であり、粒径 15 nm の金ナノ粒子の周囲に粒径 12 nm のコアがない minT1-LF がサテライト状に修

飾されていることが分かる。minT1-LF を修飾することで、金ナノ粒子に対して基板吸着能力が付加され、且つ分散に配置出来るようになる。この粒子を利用し三章でシリコン基板及びガラス基板に対する 金ナノ粒子の配置実験を行った。

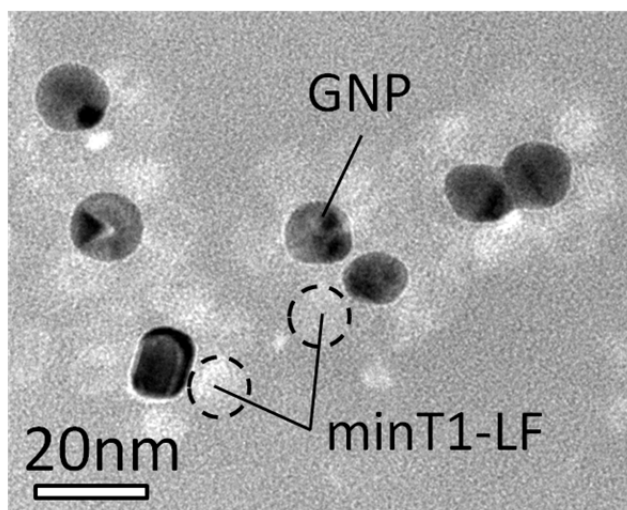


図2.15 minT1-LF でサテライト状に修飾された金ナノ粒子のTEM 画像。粒径 15 nm の金ナノ粒子の周囲に、粒径 12 nm 程度のコアがない minT1-LF が吸着。

#### [minT1-LF による SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子のサテライト修飾構造の作製]

- ① SiO<sub>2</sub> で被膜した金ナノ粒子を 1 ml 程度を 12 krpm, 5 min, 4 °C で遠心分離を行った。
- ② 上清を取り除き、0.5 ml の Milli-Q 水で溶液置換を行った。
- ③ 濃度 2.6 mg/ml (5.2 μM) の minT1-LF (バッファ: 50 mM, Tris-HCl (pH 8.0)) 10 μl に、①の溶液 100 μl を添加し、更に濃度 3 M の NaCl 溶液を 5 μl 添加、濃度 150 mM の NaCl 溶液にした。
- ④ SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子に minT1-LF が充分修飾されるまで、1 day, 4 °C で溶液を静置した。
- ⑤ 十分に置いた溶液を、10 krpm, 5 min, 4 °C で遠心分離し、濃度 150 mM の NaCl 溶液で溶液置換を行った。
- ⑥ 余分な minT1-LF を除去するために、⑤の作業を計 4 回程度繰り返した。
- ⑦ 最終溶液は、50 μl NaCl 溶液に分散を行った。

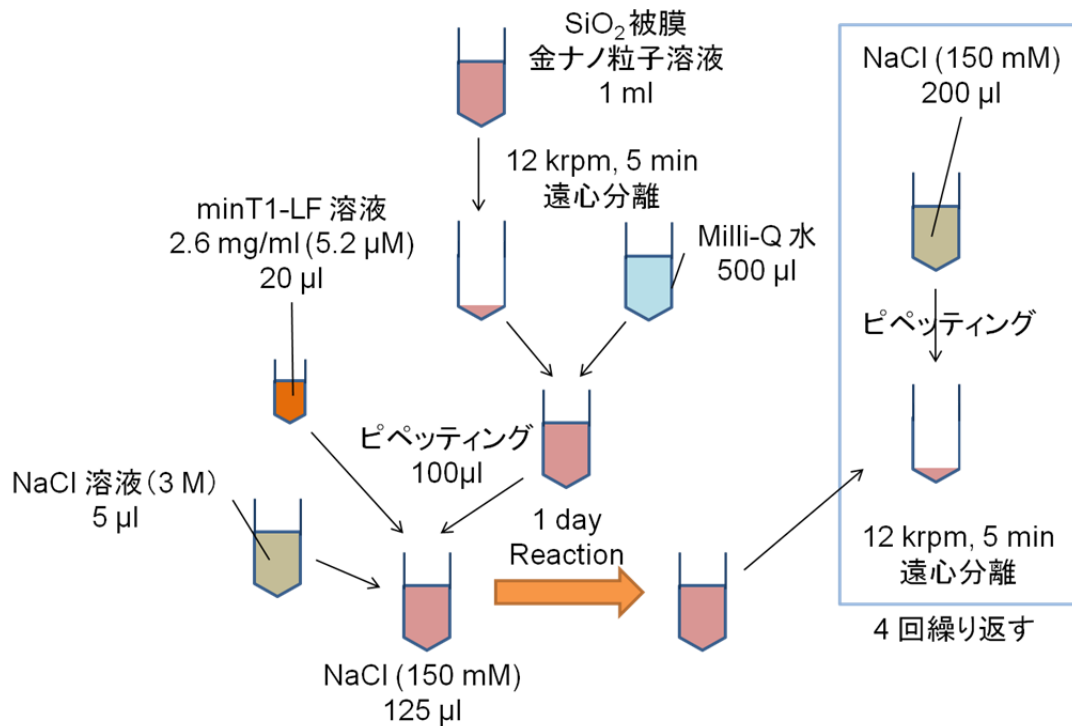


図 2.16 minT1-LF による  $\text{SiO}_2$  被膜金ナノ粒子のサテライト修飾構造の作製プロセスの手順の模式図。

こうして生成された minT1-LF でサテライト状に修飾された  $\text{SiO}_2$  被膜金ナノ粒子の TEM 画像は図 2.17 に示した通りである。金ナノ粒子の粒径は約 30 nm、 $\text{SiO}_2$  被膜膜厚は 30 nm である。 $\text{SiO}_2$  被膜の上に白い影で表されている部分が minT1-LF であり、 $\text{SiO}_2$  被膜を行った金ナノ粒子の周囲に minT1-LF がサテライト状に修飾されていることが分かる。minT1-LF を  $\text{SiO}_2$  被膜金ナノ粒子の周囲に修飾することにより、ナノ粒子にたいして minT1-LF の選択吸着能力が付与されたと考えられる。この粒子を利用し次項でシリコン基板に対する  $\text{SiO}_2$  被膜金ナノ粒子の配置実験、及びチタンを積層させたシリコン基板における選択吸着実験を行った。



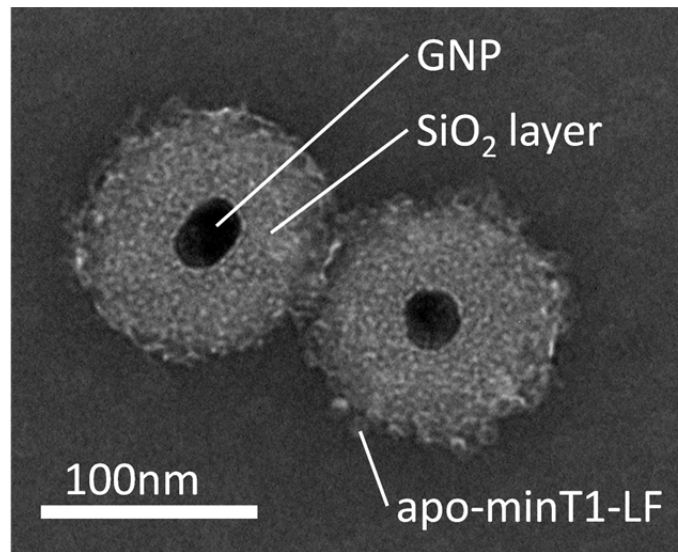


図 2.17 minT1-LF でサテライト状に修飾された SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子の TEM 画像。金ナノ粒子の粒径は約 30 nm、SiO<sub>2</sub> 被膜は 30 nm 程度、粒子周囲の白い影が minT1-LF。

#### 2-4-3. SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子の選択吸着実験

2-3-2. 節で作製した、minT1-LF による金ナノ粒子サテライト修飾構造が生金の金ナノ粒子に対してサテライト修飾を行った場合と、同様に Ti に対して選択吸着が可能であるかの検討を行った。

#### [minT1-LF サテライト修飾構造の SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子の選択吸着プロセス]

##### 準備試薬

- ・ Tween® 20: 和光純薬工業, 9005-64-5, Polyoxyethylenesorbitan monolaurate, Purity: ~55% lauric acid
- ① 2-4-2. 節で作製した minT1-LF サテライト修飾構造の SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子の溶液を、12 krpm, 5 min, 4 °C で遠心分離を行い、濃度 5 mM の Tris-HCl でバッファの置換を行った。
- ② 溶液に対して、0.2 (v/v) % で Tween® 20 を混合した。
- ③ シリコン基板に対して、膜厚 10 nm 程度のチタンを蒸着した基板を準備し、親水化のために 10 min の UV オゾン処理を行った。
- ④ 溶液を滴下し、10 min 間粒子を吸着させるために静置した。
- ⑤ 基板を 5 mM の Tris-HCl に漬けて洗浄を行った。
- ⑥ minT1-LF 除去のために、UV オゾン処理を 40 min 行った。

以上のプロセスで SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子の吸着を行った基板の SEM 像が図 2.18 で

ある。チタン上に有る白い輝点が  $\text{SiO}_2$  被膜金ナノ粒子であり、シリコン基板には吸着せず、チタン基板にのみナノ粒子が配置されている結果が得られた。このように、 $\text{SiO}_2$  に被膜された金ナノ粒子であっても、チタンに対する選択吸着能力が保持されることがわかった。

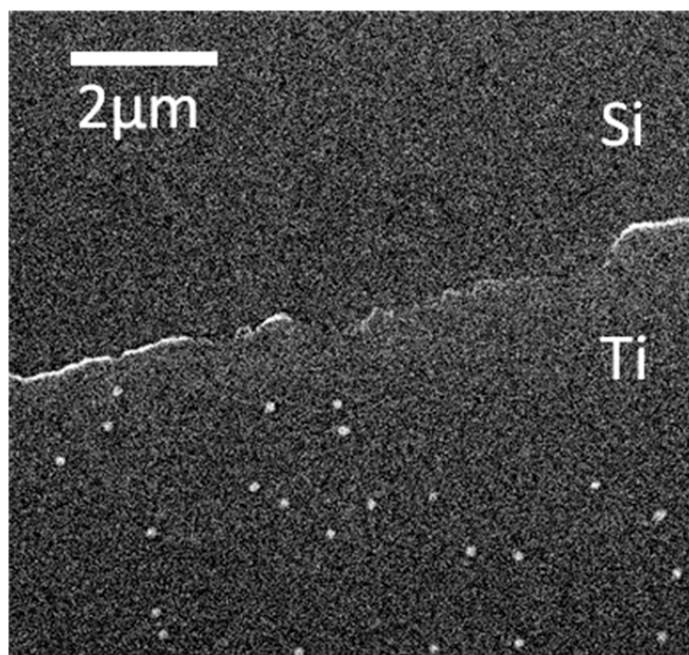


図 2.18 minT1-LF でサテライト状に修飾された  $\text{SiO}_2$  被膜金ナノ粒子の選択吸着を示した SEM 像。Ti 上にある白い輝点が  $\text{SiO}_2$  被膜金ナノ粒子を示している。

## 2-5. ナノ粒子作製プロセスに関する考察

金ナノ粒子は文献通り、15 nm と 30 nm の金ナノ粒子では、大粒径のナノ粒子の方が、プラズモン吸収波長が赤外側に観測された。同様に  $\text{SiO}_2$  被膜を行うことでも、プラズモン吸収波長域は赤外側に観測された。金銀コアシェル構造のナノ粒子に関しては、銀のプラズモン吸収波長域である 430 nm 付近と金のプラズモン吸収波長域を含む広い波長域で、プラズモン吸収が観測されコアシェル構造を取ることによるプラズモンのカップリングによるものであると考えられる。

金ナノ粒子の  $\text{SiO}_2$  被膜の膜厚制御に関しては、溶液の比率や混合方法によって被膜膜厚にばらつきが出やすい。反応速度は pH 濃度を調整することでコントロール可能であるが、中性下でも反応が進む加水分解反応であるため、完全に反応を止めることは不可能である。従って、反応を止めるためには遠心分離を通して溶液交換が必要であり、溶液条件が整っても粒径にはばらつきが出やすい。反応溶媒である TEOS 量を少なくした場合には、TEOS が均一に溶液に混合されないため、一部でのみ反応が進

む。従って均一な薄膜被膜の粒子溶液を得るためにはフィルタリングが必要であると考えられる。

minT1-LF によるナノ粒子のサテライト構造に関しては、金ナノ粒子の場合、金ナノ粒子作製時のクエン酸が残留していることにより金ナノ粒子がネガティブにチャージしており、minT1-LF 表面のポジティブチャージが引き合い、サテライト構造が作製される。その後、一日程度静置することで、minT1-LF が安定した構造を取る。SiO<sub>2</sub> 被膜の場合も同様に SiO<sub>2</sub> はネガティブにチャージしているが Debye 長が長いため、NaCl 溶液を混合して Debye 長を短くすることでサテライト構造を作製する。

SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子を minT1-LF でサテライト状に修飾した構造で、チタン基板上での吸着密度が非常に低い点に関しては、溶液条件などを調整すれば向上すると考えられる。

## 2-6. まとめ

金ナノ粒子や金銀コアシェル構造のナノ粒子を、クエン酸法を利用することで作製し、その粒子径とプラズモン吸収の光波長ピークの評価を行った。また作製した金ナノ粒子を SiO<sub>2</sub> で被膜した構造のナノ粒子を作製し、SiO<sub>2</sub> 被膜の膜厚を制御することに成功した。更にナノ粒子に対してチタンに対して特異的吸着能力を持つバイオプロテインである minT1-LF をサテライト状に修飾した構造を作製し、それらがチタンに対して選択的に吸着することを確認した。

## 2-7. 参考文献

- [1] Frens, G. *Nat. Phys. Sci* **1973**, *241*, 20.
- [2] Brown, K. R.; Walter, D. G.; Natan, M. *J. Chem. Mater.* **2000**, *12*, 306.
- [3] Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62
- [4] Chen, T.; Chen, G.; Xing, S.; Wu, T.; Chen, H. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3826.
- [5] Y. J. Wong, L. Zhu, W. S. Teo, Y. W. Tan, Y. Yang, C. Wang, and H. Chen: *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 11422.
- [6] B. Zheng, M. Uenuma, N. Okamoto, R. Honda, Y. Ishikawa, Y. Uraoka, and I. Yamashita: *Chem. Phys. Lett.* **547** (2012) 52.
- [7] B. Zheng, M. Uenuma, K. Iwahori, N. Okamoto, M. Naito, Y. Ishikawa, Y. Uraoka, and I. Yamashita: *Nanotechnology* **22** (2011) 275312.

- [8] B. Zheng, N. Nettsu, M. Fukuta, M. Uenuma, T. Hashimoto, K. Gamo, Y. Uraoka, I. Yamashita, and H. Watanabe: *Chem. Phys. Lett.* 506 (2011) 76.
- [9] B. Zheng, I. Yamashita, M. Uenuma, K. Iwahori, M. Kobayashi, and Y. Uraoka: *Nanotechnology* 21 (2010) 045305.
- [10] T. Hayashi, K. Sano, K. Shiba, Y. Kumashiro, K. Iwahori, I. Yamashita, and M. Hara: *Nano Lett.* 6 (2006) 515.
- [11] Y. Wang, G. Chen, M. Yang, G. Silber, S. Xing, L. H. Tan, F. Wang, Y. Feng, X. Liu, S. Li, and H. Chen: *Nat. Commun.* 1 (2010) 87.

# 第三章 Si 基板及び c-Si 太陽電池に対する プラズモン現象導入

## 3-1. はじめに

第二章で作製したプラズモニックナノ粒子は、デバイス応用を目指して作製したものであった。本章では第二章で作製したナノ粒子が、実際に平板基板に対して導入した場合に、ナノ粒子が分散に配置されプラズモン現象の観測が可能かどうかの検討を行った。

具体的にはバイオナノプロセスを利用して、ガラス基板及びシリコン基板に対して、ナノ粒子を配置した場合の基板の光学特性を測定した。更に c-Si 太陽電池を作製し、c-Si 太陽電池表面上に対して作製したプラズモニックナノ粒子を配置した場合に、光電変換効率に及ぼす影響の観測を行った。

## 3-2. ナノ粒子導入プロセス、及び基板上におけるナノ粒子の光学特性

### 3-2-1. ナノ粒子導入プロセス

2-4-1. 節で作製した、金ナノ粒子に対して minT1-LF がサテライト状に修飾された構造のナノ粒子を利用して、シリコン基板及びソーダ石灰ガラス基板(以後ガラス基板)に吸着させた。以下にそのプロセス工程を示す。

#### [金ナノ粒子吸着プロセス]

- ① 10 mm 角のシリコン基板及びガラス基板を、アセトン、メタノール、Milli-Q 水の順で 5 min ずつ超音波洗浄した。
- ② 基板表面を親水化するために、オゾン雰囲気中で紫外線照射処理(以後、UV オゾン処理)を 115 °C で 10 min 行った。
- ③ グローブボックス内に、3-aminopropyl tryethoxysilan (APTES) とサンプルを移し、湿度が 10 % 以下になるまで窒素雰囲気に置換した。
- ④ 大きなシャーレに洗浄した基板と、APTES の入った小さなシャーレを置き、大きなシャーレを密封した状態で 3 時間静置した。これにより APTES が蒸発し基板が APTES によって気相吸着される。
- ⑤ APTES 吸着後、基板を無水エタノールで 3 回洗浄し、Milli-Q 水で更に数回洗浄した。

- ⑥ サンプル表面の水分をブローで飛ばした後、2-4-1. 節で作製した minT1-LF でサテライト状に修飾された金ナノ粒子の溶液を濃度を 10 倍程度にして 50  $\mu$ l 程度滴下し、1 min 吸着させた。
- ⑦ 数回、Milli-Q 水で洗浄を行った。
- ⑧ 金ナノ粒子に吸着している minT1-LF を除去するために、UV オゾン処理を 40 min 行った。

### 3-2-2. 基板上におけるナノ粒子の光学特性

3-2-1. 節のプロセスによって金ナノ粒子を配置したシリコン及びガラス基板の光学特性を、紫外可視分光法(JASCO V-570)によって全反射率と絶対透過率を測定した。反射では、積分球を利用して散乱などを含む全ての反射を測定した。透過率では、途中にミラーを置くことで、散乱を含まない直達透過光のみを測定した。従って透過光で見られる減少は、基板による吸収による減少と、散乱による直達光の減少の二つを含む。

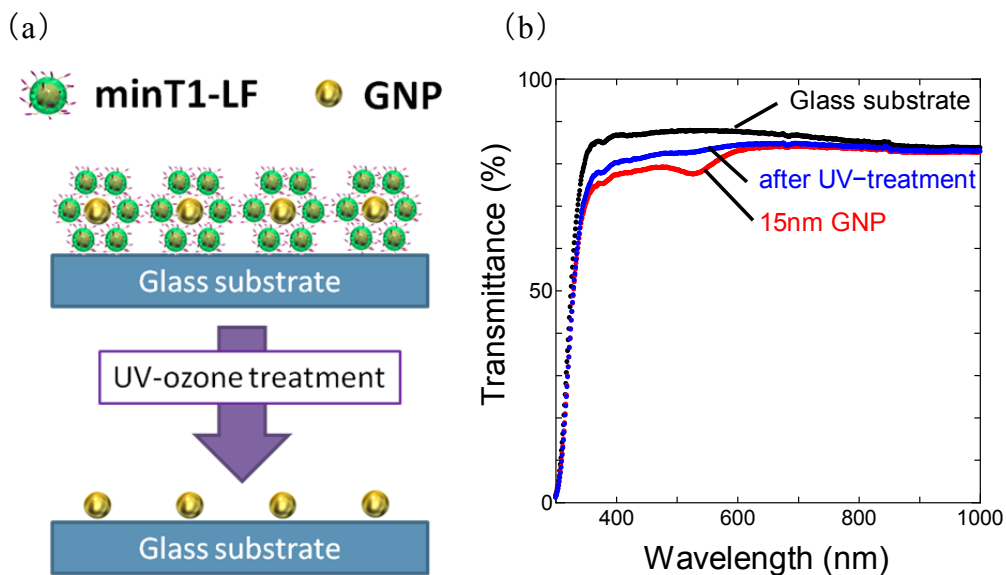


図 3.1 (a)透過率測定を行った基板の模式図。(b)粒径 15 nm の金ナノ粒子を配置したガラス基板の絶対透過率。黒はガラス基板自体の透過率。赤は粒径 15 nm の minT1-LF に修飾された金ナノ粒子を配置したガラス基板の絶対透過率。青は赤の基板を更に minT1-LF 除去のために UV オゾン処理を行った基板の絶対透過率。

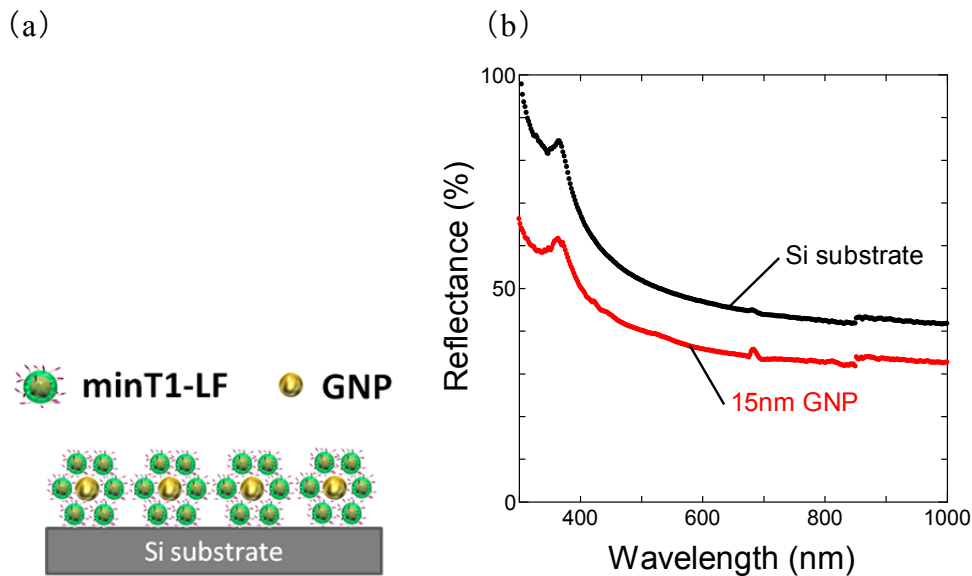


図 3.2 (a)全反射率測定を行った基板の模式図。(b)粒径 15 nm の金ナノ粒子を配置したガラス基板の全反射率。黒はシリコン基板自体の全反射率。赤は粒径 15 nm の minT1-LF に修飾された金ナノ粒子を配置したシリコン基板の全反射率。

15 nm の金ナノ粒子をガラス基板上に配置し絶対透過率を測定したところ、図 3.1 より波長 528 nm で特異的な透過率の減少が見られ、これはプラズモン現象による光吸収と波長がほぼ一致していることから、プラズモン現象による吸収はガラス基板上においては、溶液中と同様に発生していることが分かる。溶液中での波長より、少し波長が赤方偏移しているのは、minT1-LF が修飾されている影響と考えられる[1]。しかし、minT1-LF を除去するために、UV オゾン処理を行ったところ[2]、波長 528 nm で観測された光吸収がほとんど見られなくなった。図 3.2 より 15 nm の金ナノ粒子をシリコン基板上に配置し全反射率を測定したところ、図 3.2 より全体的に反射率が減少したものの、ガラス基板で波長 528 nm 付近で観測されたような特異的な光吸収は観測されなかった。従ってシリコン基板上においてはプラズモン吸収が発生していないことがわかった。

配置された金ナノ粒子の基板上における分布具合を観察するために、シリコン基板及びガラス基板表面の SEM 観察を行った。シリコン基板に対して minT1-LF が修飾された金ナノ粒子を吸着させた状態で SEM 観察を行ったのが図 3.3 である。金ナノ粒子は分散して吸着していることが分かる。図 3.3 に示した図はシリコン基板上における SEM 画像であるが、ガラス基板においても同様に分散配置が確認された。一方図 3.4 は、図 3.3 で示した基板に対して minT1-LF を除去するために UV オゾン処理を行った後の、基板表面の SEM 画像である。金ナノ粒子が UV オゾン処理を行うことにより、凝集して変形してしまっていることが分かる。観測されるドットの大きさも全体的に大きく

なっており、球形ではなく基板に対して半球状に変形しているのではないかと予想された。金ナノ粒子の凝集はガラス基板上においても同様に観測された。

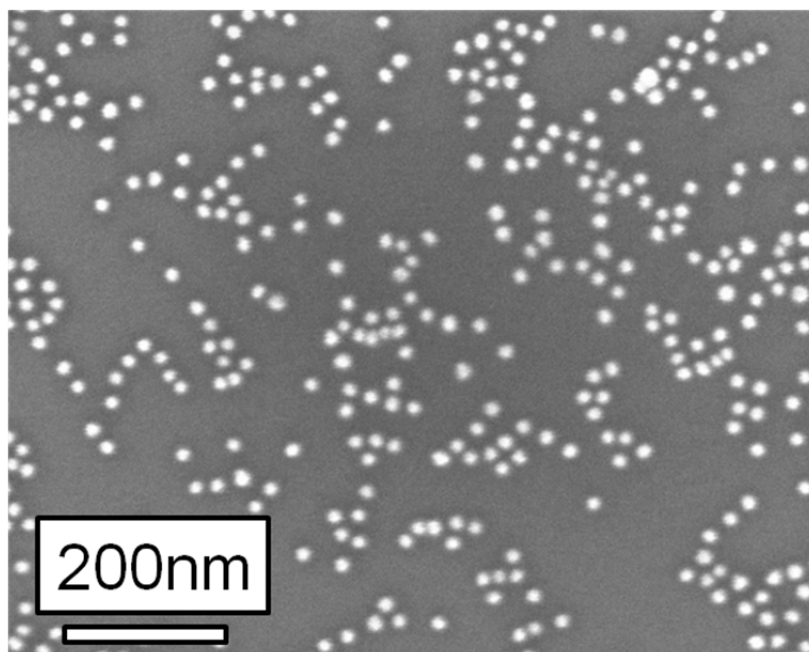


図 3.3 金ナノ粒子を配置した直後のシリコン基板の SEM 画像。白い輝点が金ナノ粒子であり、金ナノ粒子が凝集せず分散に配置されている。



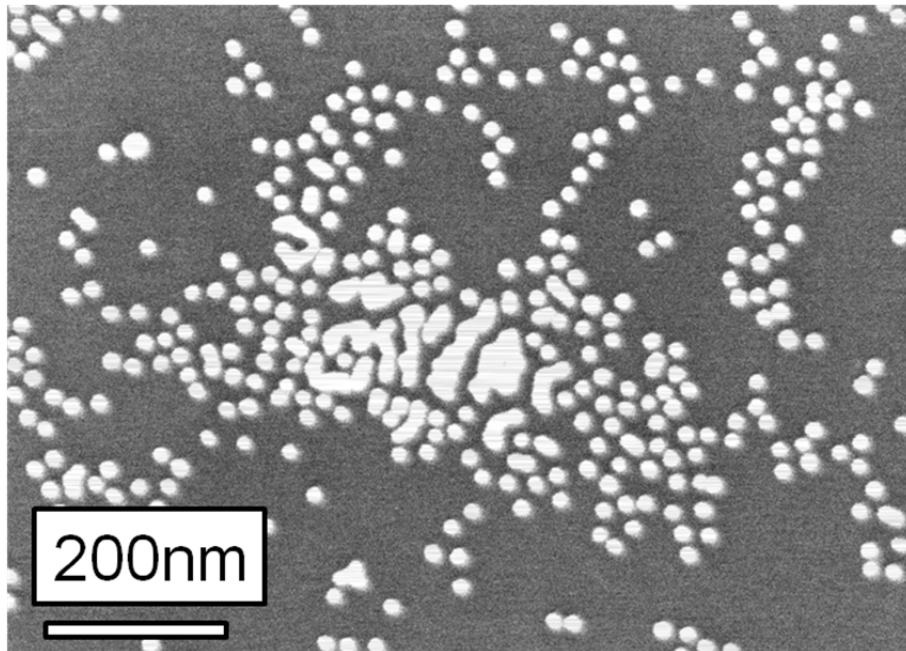


図 3.4 金ナノ粒子を配置し UV オゾン処理を行った後の、シリコン基板上の SEM 画像。白い輝点が金ナノ粒子であり、金ナノ粒子が一部凝集している。また図 3.3 に比べてナノ粒子の粒径が若干大きくなっている。

### 3-2-3. 基板上的における光学特性への考察

ガラス基板に対して金ナノ粒子を配置したところ、図 3.1(b)から分かるように、波長 528 nm でプラズモン吸収が観測されたが、UV オゾン処理を行ったところ、プラズモン吸収は弱くなった。これは図 3.4 において見られるような金ナノ粒子の凝集により、金ナノ粒子が変形してプラズモン吸収が発生しづらい形状に変化したことが原因ではないかと考えられる。またシリコン基板上においては、図 3.2 より、UV オゾン処理を行う前からプラズモン吸収は観測されなかった。これはシリコン基板上と金ナノ粒子が接触した状態では、双極子分離が発生せず、プラズモン吸収が発生しなかったのではないかと考えられる[3]。これを改善する方法として、金ナノ粒子とシリコン基板の間に誘電体層を作製する必要があると考えた。なお金ナノ粒子を配置することにより、シリコン基板の反射率が全体的に減少している点に関しては、表面上に細かいナノ構造ができる事により、入射光が散乱されて光路長が上昇することで吸収率が上昇したのではないかと考えられる。

### 3-3. ナノ粒子導入プロセスの改善、及びその光学特性

#### 3-3-1. SiO<sub>2</sub> 被膜ナノ粒子導入プロセス及びその光学特性

3-2. 節で観測された金ナノ粒子が形状変化してしまう問題と、シリコン基板上においてプラズモン吸収が観測されなかった問題を改善する手段として、金ナノ粒子に SiO<sub>2</sub> の被膜をしたナノ粒子を利用した。SiO<sub>2</sub> 被膜ナノ粒子の作製法に関しては、2-2-3. 節参照。minT1-LF を修飾した SiO<sub>2</sub> 被膜ナノ粒子の作製法に関しては、2-4-2. 節参照。SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子の配置に関しては、以下のプロセスで行った。

#### [SiO<sub>2</sub> 被膜粒径 30nm 金ナノ粒子配置プロセス]

- ① 1cm 角のシリコン基板及びガラス基板を、アセトン、メタノール、Milli-Q 水の順で 5 min ずつ超音波洗浄した。
- ② 基板表面を親水化するために、オゾン雰囲気中で UV オゾン処理を 115 °C で 10 min 行った。
- ③ 2-4-2. 節で作製した minT1-LF でサテライト状に修飾された金ナノ粒子の溶液を濃度を 10 倍程度にして 50 μl 程度滴下し、10 min 吸着させた。
- ④ Milli-Q 水に軽く漬け、洗浄を行った。
- ⑤ SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子に吸着している minT1-LF を除去するために、UV オゾン処理を 40 min 行った。

以上のようなプロセスで SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子を配置したガラス基板の絶対透過率(図 3.5 参照)と、シリコン基板の全反射率(図 3.6 参照)を測定した。

ガラス基板に配置した SiO<sub>2</sub> 被膜を行った金ナノ粒子では、図 3.5 に示したグラフから UV オゾン処理前は、波長 544 nm で金ナノ粒子の時と同様に特徴的な透過率の減少が見られ、プラズモン現象による光吸収が観測された。更に UV オゾン処理後も、波長 538 nm で同様に透過率の減少が観測され、生の金ナノ粒子を配置した時に見られたようなプラズモン吸収の消失は観測されなかった。波長 538 nm は図 2.12 で示した通り、溶液中での SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子のプラズモン吸収波長と一致している。UV オゾン処理によってプラズモン吸収波長が若干青方偏移しているのは、minT1-LF が除去された影響であると考えられる。プラズモン吸収の強度差は、配置されたナノ粒子の密度にムラがあったことによる、位置の強度差の影響が出ているものと考えられる。

SiO<sub>2</sub> 被膜を行った金ナノ粒子を配置後、UV オゾン処理をした基板の SEM 観察では、金ナノ粒子は生の金ナノ粒子とは異なり、凝集していないことが分かった(図 3.7 参照)。従って、SiO<sub>2</sub> で被膜することにより金ナノ粒子が凝集する問題は改善された。

シリコン基板上に配置した SiO<sub>2</sub> 被膜を行った金ナノ粒子は、図 3.6 に示したグラフから波長 544 nm で特異的な反射率の減少が観測され、生の金ナノ粒子を配置した時に

は観測されなかった、プラズモン現象による光吸収が観測された。ナノ粒子をSiO<sub>2</sub>で被膜することによって、シリコン基板上においてもプラズモン吸収が観測されるようになった。UV オゾン処理後においても、そのプラズモン吸収は観測された。

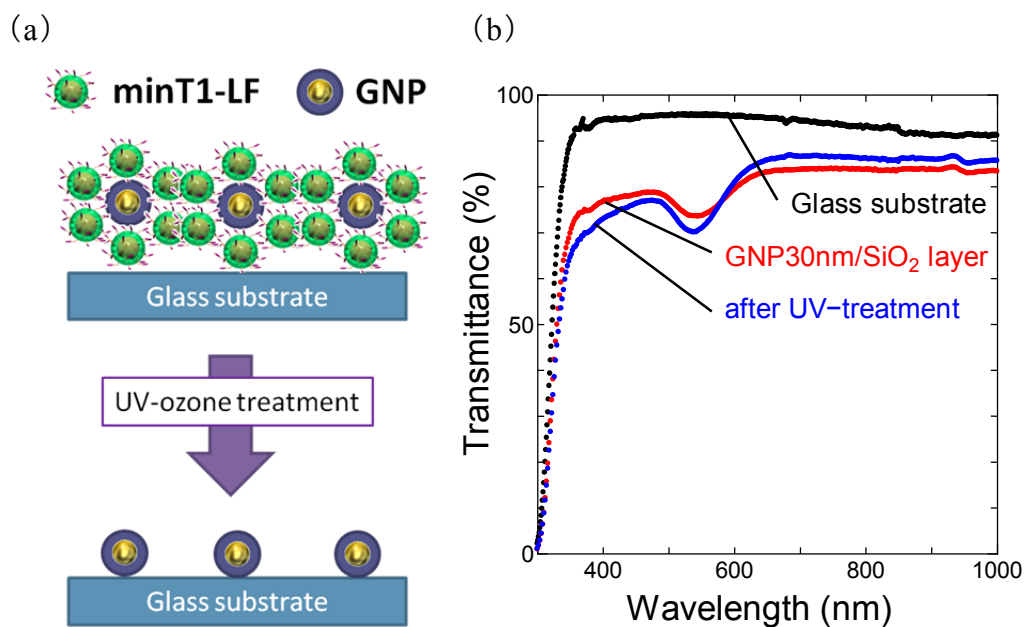


図3.5 (a)透過率測定を行った基板の処理工程の模式図。(b)粒径 30 nm の金ナノ粒子に膜厚 30 nm の SiO<sub>2</sub> 被膜を行ったナノ粒子を配置したガラス基板の絶対透過率。黒はガラス基板自体の絶対透過率。赤は minT1-LF をサテライト修飾した SiO<sub>2</sub> 被膜を行った金ナノ粒子を配置したガラス基板の絶対透過率。青は赤で示したガラス基板を minT1-LF を除去するために UV オゾン処理を行った基板の絶対透過率。

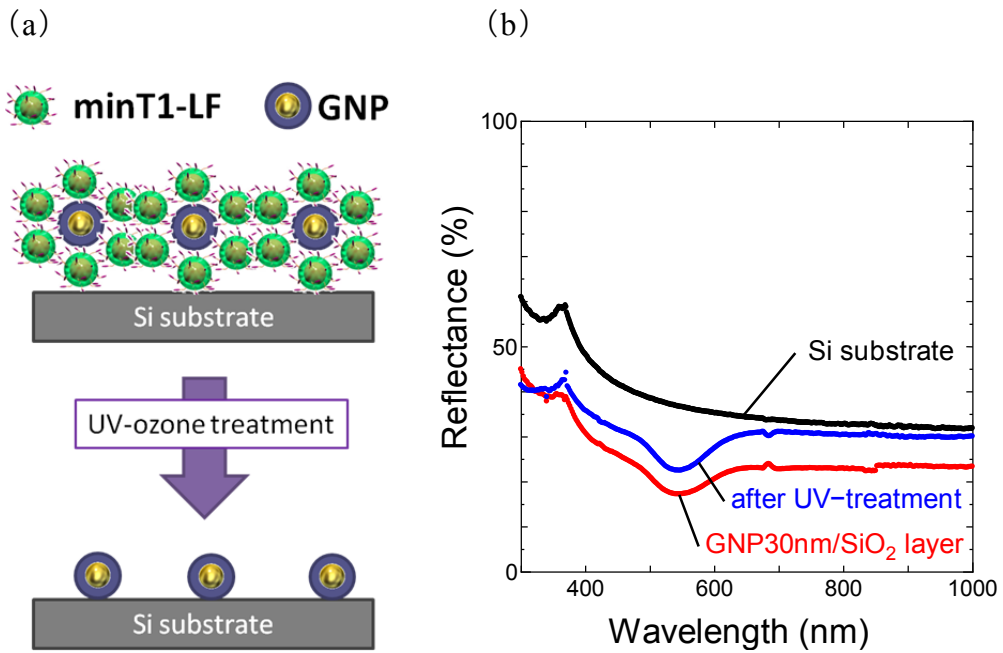


図 3.6 (a)全反射率測定を行った基板の処理工程の模式図。(b)粒径 30 nm の金ナノ粒子に膜厚 30 nm の SiO<sub>2</sub> 被膜を行ったナノ粒子を配置したシリコン基板の全反射率。黒はシリコン基板自体の全反射率。赤は minT1-LF をサテライト修飾した SiO<sub>2</sub> 被膜を行った金ナノ粒子を配置したシリコン基板の全反射率。青は赤で示したシリコン基板を minT1-LF を除去するために UV オゾン処理を行った基板の全反射率。

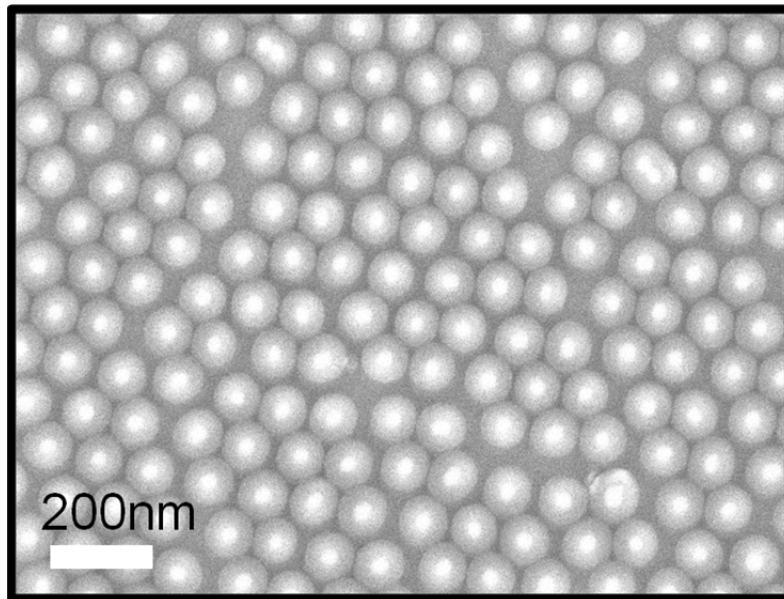


図 3.7 SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子を配置し UV オゾン処理を行った後の、シリコン基板上の SEM 画像。

ナノ粒子に対して、SiO<sub>2</sub> 被膜を行うことによってプラズモン吸収が観測されたことから、金銀コアシェルなどのナノ粒子においても同様にプラズモン吸収が観測されるかの検討も行った。以下にそのプロセスを示す。

#### [SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子配置プロセス]

- ① 1cm 角のシリコン基板及びガラス基板を、アセトン、メタノール、Milli-Q 水の順で 5 min ずつ超音波洗浄した。
- ② 基板表面を親水化するために、UV オゾン処理を 10 min 行った。
- ③ 2-2. 節で作製したプロセスで SiO<sub>2</sub> 被膜を行ったナノ粒子の溶液を濃度 10 倍程度にして 50  $\mu$ l 程度滴下し、溶媒のエタノールが揮発するまで数分乾燥させた。

このプロセスでは、minT1-LF を用いず、自然乾燥でナノ粒子を並べただけである。図 3.8(a)はガラス基板上に 30 nm の SiO<sub>2</sub> 被膜を行った 15 nm の金ナノ粒子、30 nm の金ナノ粒子、金銀コアシェルのナノ粒子を配置したときの絶対透過率の結果である。15 nm の金ナノ粒子を配置した場合より、30 nm の金ナノ粒子を配置した場合の方が、強いプラズモン吸収が観測された。金銀コアシェルの場合は広い波長域で吸収が上昇しており、長波長側にも若干の吸収ピークが観測された。図 3.8(b)は、シリコン基板上に 30 nm の SiO<sub>2</sub> 被膜を行った 15 nm の金ナノ粒子、30 nm の金ナノ粒子、金銀コ

アシエルのナノ粒子を配置したときの全反射率の結果である。透過率と同様、粒径 15 nm の場合より 30 nm の場合の方が反射率の減少が高く、金銀コアシェル構造のナノ粒子の場合は、透過率と同様、広い波長域で吸収が上昇した。

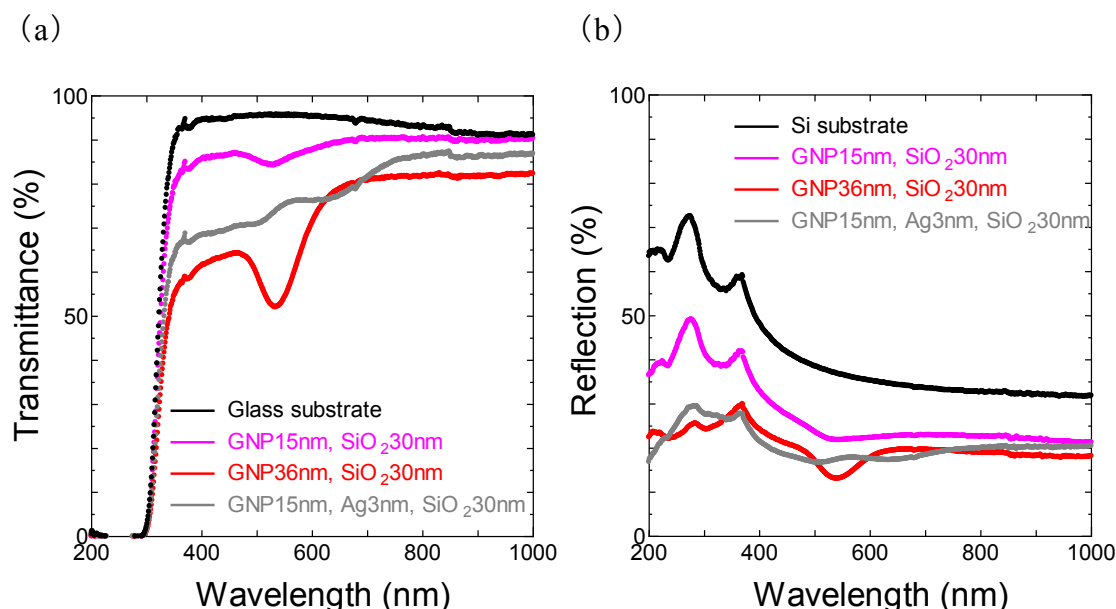


図 3.8 (a)SiO<sub>2</sub> 被膜を行ったナノ粒子を配置したガラス基板の絶対透過率。黒はガラス基板の絶対透過率。桃は Au@SiO<sub>2</sub>(Au: 15 nm, SiO<sub>2</sub>: 30 nm)ナノ粒子を配置したガラス基板の絶対透過率。赤は Au@SiO<sub>2</sub>(Au: 30 nm, SiO<sub>2</sub>: 30 nm)ナノ粒子を配置したガラス基板の絶対透過率。灰は Au@Ag@SiO<sub>2</sub>(Au: 15 nm, Ag: 3 nm, SiO<sub>2</sub>: 30 nm)ナノ粒子を配置したガラス基板の絶対透過率。(b)SiO<sub>2</sub> 被膜を行ったナノ粒子を配置したシリコン基板の全反射率。黒はシリコン基板の全反射率。桃は Au@SiO<sub>2</sub>(Au: 15 nm, SiO<sub>2</sub>: 30 nm)ナノ粒子を配置したシリコン基板の全反射率。赤は Au@SiO<sub>2</sub>(Au: 30 nm, SiO<sub>2</sub>: 30 nm)ナノ粒子を配置したシリコン基板の全反射率。灰は Au@Ag@SiO<sub>2</sub>(Au: 15 nm, Ag: 3 nm, SiO<sub>2</sub>: 30 nm)ナノ粒子を配置したシリコン基板の全反射率。

### 3-3-2. ナノ粒子導入プロセスに関する考察

SiO<sub>2</sub> 被膜をナノ粒子に対して行うことで、3-2-2. で観測された UV オゾン処理によって、ナノ粒子の凝集し、プラズモン吸収の消失する問題が改善された。更にガラス基板、シリコン基板上で共に、プラズモン吸収と一致する波長域で光吸収が確認され、本プロセスならば、平板基板上でプラズモン吸収が観測されることを確認した。

### 3-4. 単結晶シリコン太陽電池に対する導入

シリコン基板上でプラズモン吸収が確認されたことから、c-Si 太陽電池の表面上に對して、同様のプロセスを用いてプラズモニックナノ粒子を配置することで変換効率が変化するかを検討を行った。

#### [単結晶シリコン太陽電池作製プロセス]

##### 準備試薬

- ・ EPLUS SC-913: 東京応化工業株式会社 P 拡散剤
  - ・ AZ P4210: エレクトロニックマテリアルズ株式会社 p 型レジスト
  - ・ OAP・HMDS: 東京応化工業株式会社
- ① p 型 c-Si <100>基板を 12 mm 角に切り出し、RCA 洗浄を行った。
  - ② EPUS SC-913 をスピコータで(300 rpm, 3 sec)→(3000 rpm, 15 sec)→(6000 rpm, 2 sec)で塗布し、80 °C, 120 °C, 200 °Cでそれぞれ 1 min ずつホットプレートでプリベーキングを行った。
  - ③ 管状炉で N<sub>2</sub> 雰囲気下で 900 °C, 30 min、拡散剤のドーピングを行った。
  - ④ 焼成後、HF 洗浄を 5 min 行った。
  - ⑤ 基板中央 10 mm 角にのみ、スピコータで HMDS 及び AZ P4210 を(300 rpm, 3 sec)→(3000 rpm, 15 sec)→(6000 rpm, 2 sec)で塗布し、リソグラフィでパターンニングを行った。
  - ⑥ レジストでパターンニングを行った基板を、HF: HNO<sub>3</sub>: CH<sub>3</sub>COOH =2: 15: 5 で混合した溶液に 30 sec 漬け、裏面および側面にドーピングされた n 型層のエッチングを行った。
  - ⑦ エッチング後、アセトンで超音波洗浄を 5 min 行い、レジストを除去した。
  - ⑧ P がドーピングされた層を表面とし、表面に図 3.9 で示したメタルマスクパターンで EB 蒸着を用いて、くし形電極を Ti =0.5 μm, Ag =1 μm, Pt =50 nm の順番で蒸着を行った。
  - ⑨ 裏面には、同様に EB 蒸着を用いて、Al を 1.5 μm 蒸着した。
  - ⑩ 管状炉で N<sub>2</sub> 雰囲気下で、400 °C, 100 min アニーリングを行った。

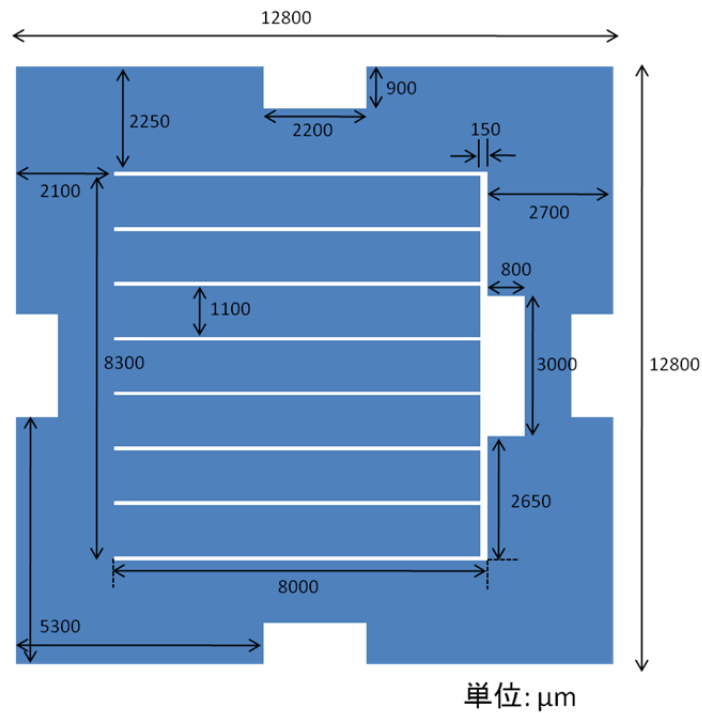


図 3.9 単結晶シリコン太陽電池の電極マスク。中央の白部分が蒸着される電極の形状である。

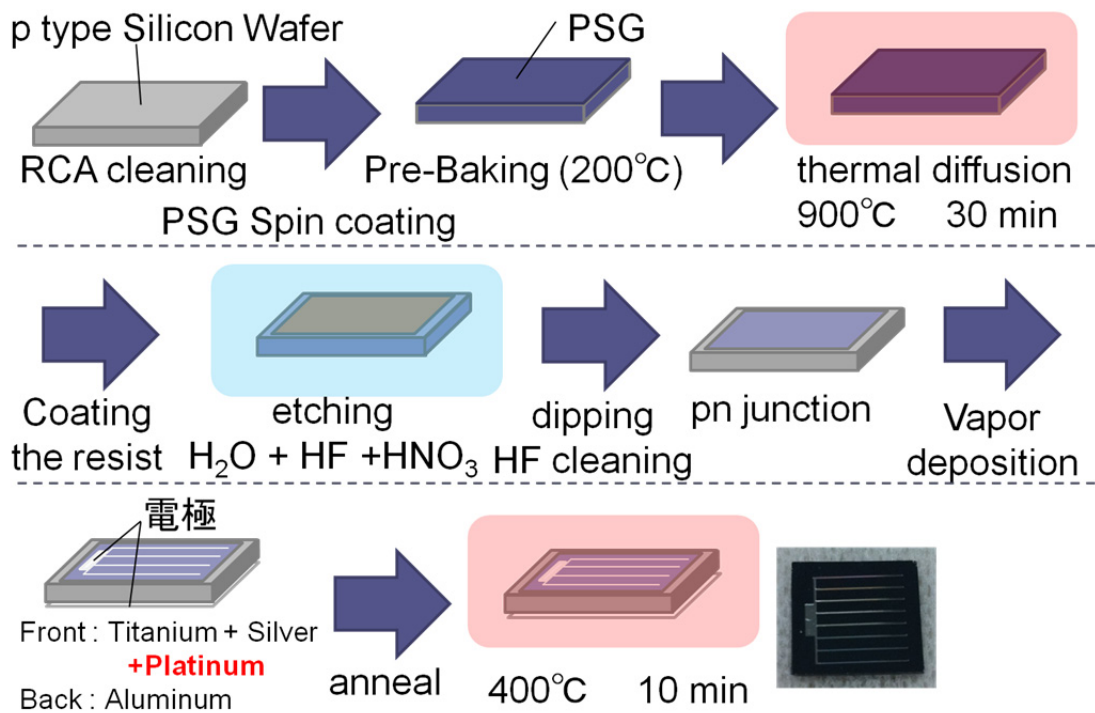


図 3.10 単結晶シリコン太陽電池作製プロセスの手順模式図。



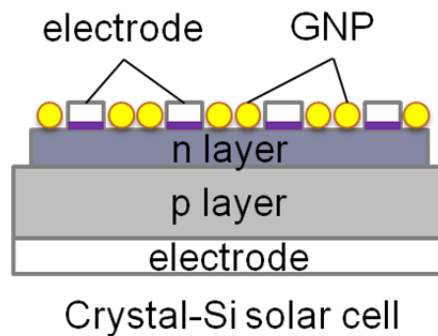


図 3.11 プラズモニックナノ粒子を素子表面に配置した単結晶シリコン太陽電池の模式図。

[SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子少量配置プロセス]

- ① 上記プロセスで作製した 12 mm 角の単結晶シリコン太陽電池に対して、基板表面を親水化するために、UV オゾン処理を 10 min 行った。
- ② 2-2. 節で作製したプロセスで SiO<sub>2</sub> 被膜を行ったナノ粒子の溶液を濃度 10 倍程度にして 50  $\mu$ l 程度滴下し、1 min 静置した。
- ③ Milli-Q 水に漬けて洗浄を行った。

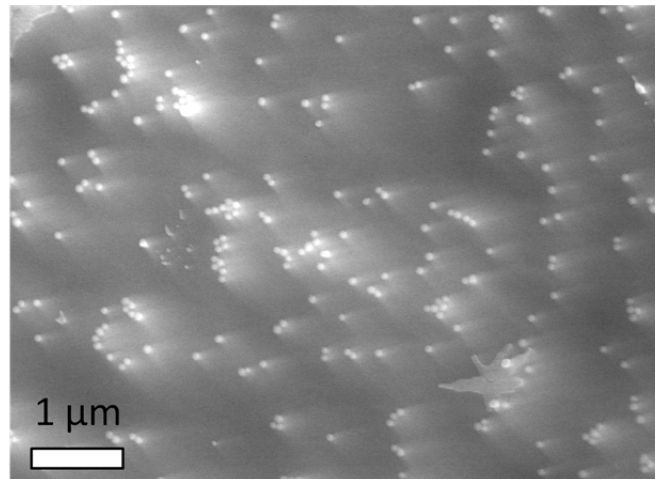


図 3.12 Au@SiO<sub>2</sub> プラズモニックナノ粒子を素子表面に少量配置した単結晶シリコン太陽電池の表面 SEM 像。

図 3.12 は上記のプロセスで SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子を配置した c-Si 太陽電池の表面 SEM 像である。金ナノ粒子が分散して配置されていることが確認された。

以上のようなプロセスで作製された、c-Si 太陽電池の I-V 特性と SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子を配置したときの I-V 特性の変化を示したのが表 3.1 である。配置したナノ粒子は 2.2 節で示した、粒径 15 nm の金ナノ粒子に対して 30 nm の SiO<sub>2</sub> 被膜をしたもの、粒径 30 nm の金ナノ粒子に対して 30 nm の SiO<sub>2</sub> 被膜をしたもの、粒径 18 nm の金銀コアシェル構造のナノ粒子に対して 30 nm の SiO<sub>2</sub> 被膜をしたものの 3 種類である。図 3.13 はナノ粒子を配置していない c-Si 太陽電池の量子効率と、3 種類のナノ粒子を配置した c-Si 太陽電池の外部量子効率を示したグラフである。いずれもナノ粒子を配置することで、若干 J<sub>sc</sub> が低下し光電変換効率が減少、外部量子効率も全体的に低い値を示した。これを受けて、更に多量の金ナノ粒子を配置した場合の効率の変化を観測するために、以下の条件で実験を行った。

表 3.1 プラズモニックナノ粒子配置による単結晶シリコン太陽電池の I-V 特性の変化。それぞれナノ粒子を配置する以前の素子を測定後、プラズモニックナノ粒子を配置して比較。

		Eff. (%)	Voc (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	F. F.
15 nm GNP @SiO <sub>2</sub>	NP 無	5.0	0.58	13.5	0.78
	NP 有	4.7	0.59	12.3	0.78
30 nm GNP @SiO <sub>2</sub>	NP 無	5.1	0.58	13.3	0.80
	NP 有	4.8	0.59	12.3	0.80
15 nmGNP @Ag@SiO <sub>2</sub>	NP 無	5.5	0.58	14.5	0.79
	NP 有	5.0	0.59	13.3	0.79

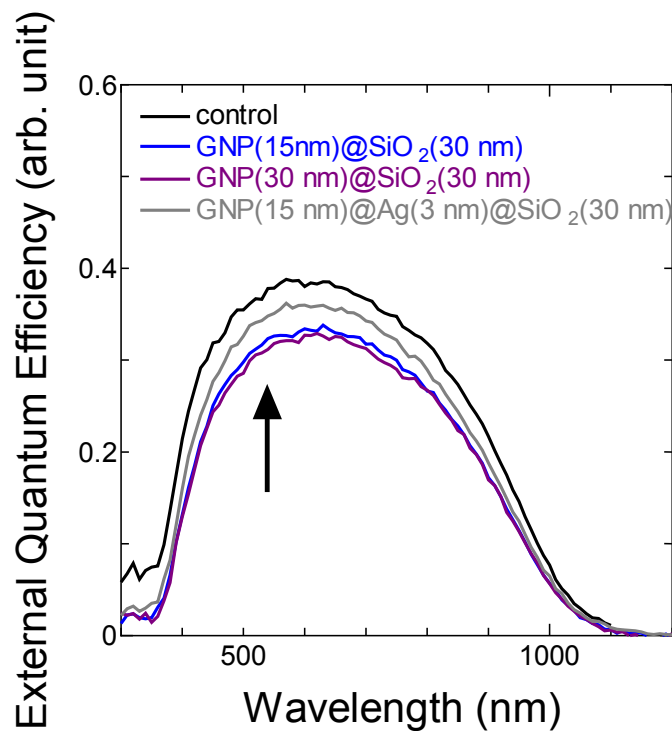


図 3.13 SiO<sub>2</sub> 被膜ナノ粒子を配置した単結晶シリコン太陽電池の外部量子効率。黒で示した control はプラズモニックナノ粒子を配置していない c-Si 太陽電池、青は Au@SiO<sub>2</sub>(Au: 15 nm, SiO<sub>2</sub>: 30 nm) のナノ粒子を配置した c-Si 太陽電池、紫は Au@SiO<sub>2</sub>(Au: 30 nm, SiO<sub>2</sub>: 30 nm) のナノ粒子を配置した c-Si 太陽電池、灰は Au@Ag@SiO<sub>2</sub>(Au: 15 nm, Ag: 3 nm, SiO<sub>2</sub>: 30 nm) のナノ粒子を配置した c-Si 太陽電池の外部量子効率をそれぞれ示す。

#### [SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子多量配置プロセス]

- ① 上記プロセスで作製した 12 mm 角の単結晶シリコン太陽電池に対して、基板表面を親水化するために、UV オゾン処理を 10 min 行った。
- ② 2--2. 節で作製したプロセスで SiO<sub>2</sub> 被膜を行ったナノ粒子の溶液を濃度 10 倍程度にして 50 μl 程度滴下し、溶媒のエタノールがすべて揮発するまで静置した。

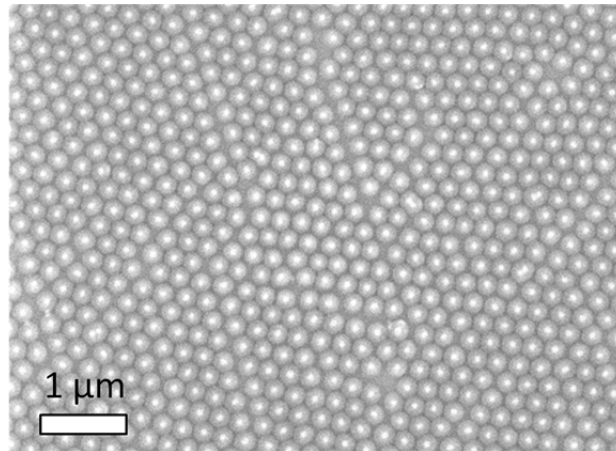


図 3.14 Au@SiO<sub>2</sub> プラズモニックナノ粒子を素子表面に多量配置した単結晶シリコン太陽電池の表面 SEM 像。

図 3.14 は上記のプロセスで SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子を配置した c-Si 太陽電池の表面 SEM 像である。金ナノ粒子が非常に高密度で配置されていることが確認された。このプロセスで金ナノ粒子を配置した c-Si 太陽電池は、全体的に濃い赤色をしており、プラズモン吸収がはっきり確認できた。この c-Si 太陽電池の I-V 特性は表 3.2 に示した通りであり、J<sub>sc</sub> が減少している。また F. F. も大幅に減少している。図 3.15 はこの c-Si 太陽電池の外部量子効率を示しており、波長 520 ~ 540 nm のプラズモン吸収の波長域で外部量子効率が減少していることが分かった。

表 3.2 多量のナノ粒子配置による単結晶シリコン太陽電池の I-V 特性の変化。ナノ粒子を配置する以前の素子を測定後、プラズモニックナノ粒子を配置して比較を行った。

		Eff. (%)	Voc (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	F. F.
30 nm GNP @SiO <sub>2</sub>	NP 無	5.2	0.58	14.3	0.77
	NP 有	3.1	0.59	13.1	0.48

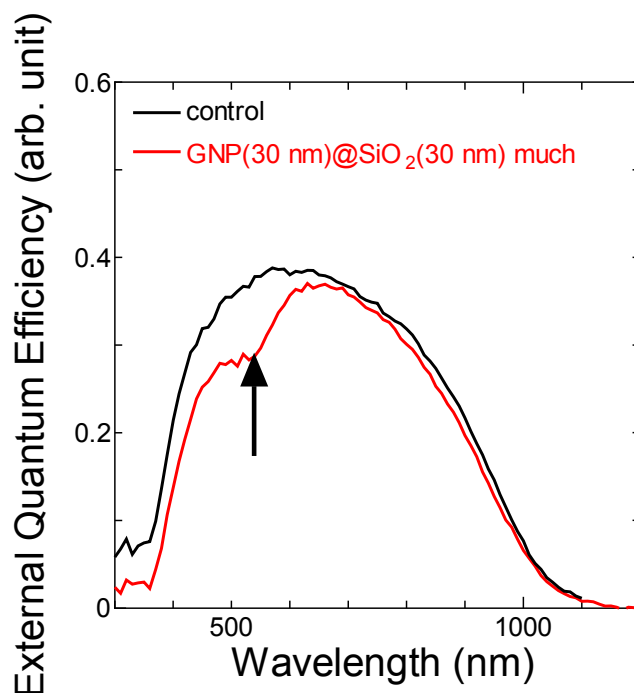


図 3.15 ナノ粒子を多量に配置した c-Si 太陽電池の外部量子効率。黒で示した control はプラズモニックナノ粒子を配置していない c-Si 太陽電池、赤は Au@SiO<sub>2</sub>(Au: 30 nm, SiO<sub>2</sub>: 30 nm) のナノ粒子を配置した c-Si 太陽電池の外部量子効率を示す。

### 3-5. 基板に対するナノ粒子導入プロセスに関する考察

金ナノ粒子に対して minT1-LF をサテライト状に修飾した構造を用いることにより、平板基板に対して金ナノ粒子を分散配置することができたが、ガラス基板上においてはプラズモン吸収が確認できたが、シリコン基板上ではプラズモン吸収が確認できなかった。更に minT1-LF を除去するために UV オゾン処理を行ったところ、金ナノ粒子が凝集してしまうことが分かった。これらの問題を改善する手段として、ナノ粒子に対して SiO<sub>2</sub> の被膜を行った。SiO<sub>2</sub> 被膜を行った金ナノ粒子を使うことで、UV オゾン処理による影響から金ナノ粒子を守り、凝集を防ぐことが出来た。同時にシリコン基板上でもプラズモン吸収を確認するための誘電体層としての役割を SiO<sub>2</sub> が果たすことで、シリコン基板上でもプラズモン吸収を確認することが出来た。ナノ粒子を平板基板上に配置することにより、平板に対してナノ構造が出来、散乱効果が発生し、全体的に反射率が減少している。シリコン基板上においてプラズモン吸収が確認されたことから、c-Si 太陽電池に対して、同様のプロセスを用いてナノ粒子を配置し、太陽電池の変換効率への影響を観測した。

c-Si 太陽電池の表面上に対して、SiO<sub>2</sub> 被膜を行った金ナノ粒子を配置したとき、ナ

ノ粒子の密度にかかわらず光電変換効率、外部量子効率共に減少した。更に多量にナノ粒子を置いた場合の結果では、外部量子効率がプラズモン吸収の波長域で明らかに減少している。このことから c-Si 太陽電池の表面に SiO<sub>2</sub> 被膜ナノ粒子を配置した場合、プラズモン吸収によって吸収されたエネルギーは熱などに還元してしまい、キャリア生成に寄与できていないことが分かった。しかし今回の実験で用いた SiO<sub>2</sub> の被膜は 30 nm と分厚かったため、プラズモン吸収によって発生したキャリアがシリコン層まで遷移不可能な距離が空いており、薄膜の SiO<sub>2</sub> 層を用いた場合は、プラズモン吸収による外部量子効率への寄与が観測された可能性はある。更に太陽電池表面はキャリア励起を行う上では、効率的ではないため、キャリア励起促進の影響が観測されづかった可能性はある。

ナノ粒子を表面に配置したことによる散乱効果の影響はあると考えられるが、金ナノ粒子配置による表面積の減少による光電変換効率の減少の方が大きいと考えられる。

### 3-6. まとめ

SiO<sub>2</sub> で被膜された金ナノ粒子を用いることにより、バイオナノプロセスを利用して金ナノ粒子を平板基板上に配置し、プラズモン現象を確認した。更にこの方法を利用して c-Si 太陽電池の表面に対して金ナノ粒子を導入し、プラズモン吸収による効果を観測したが、外部量子効率測定の結果からプラズモン吸収は光電変換に寄与せず、太陽電池表面において遮蔽物になるという結果が得られた。

### 3-7. 参考文献

- [1] B. Zheng, M. Uenuma, N. Okamoto, R. Honda, Y. Ishikawa, Y. Uraoka, and I. Yamashita: *Chem. Phys. Lett.* 547 (2012) 52.
- [2] T. Hikono, Y. Uraoka, T. Fuyuki, and I. Yamashita: *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (2003) L398.
- [3] G. Xu, M. Tazawa, P. Jin, S. Nakao, and K. Yoshimura: *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 3811.

## 第四章 色素増感太陽電池に対する

### プラズモン現象導入

#### 4-1. はじめに

第三章では、太陽電池の表面に対してプラズモニックナノ粒子を導入した時、プラズモニックナノ粒子が太陽電池の光電変換に対してどのような影響を及ぼすかの検討を行った。本項では、色素増感太陽電池に対してプラズモニックナノ粒子を導入することで、キャリア発生源である色素の直近である、太陽電池内部にプラズモニックナノ粒子を導入した場合の影響の検討を行う。

第一章でも紹介した様に、色素増感太陽電池に対してプラズモニックナノ粒子を導入した場合に、光電変換効率が上昇することは既に報告されている[1-5]。しかしその原理や、プラズモン散乱ではなくプラズモン吸収が、光電変換効率に寄与しているかははっきりしていない。従って本研究では、 $\text{SiO}_2$  に被膜されたプラズモニックナノ粒子を導入することによって、プラズモン吸収と散乱の影響の見積りを行った。特に  $\text{SiO}_2$  被膜が薄膜の場合と、厚膜の場合で比較することによって、厚膜の場合にはプラズモン吸収の影響を排除出来、プラズモン散乱の効果のみを検討出来ると考えた[6]。

#### 4-2. 色素増感太陽電池作製プロセス

プラズモニックナノ粒子を導入した色素増感太陽電池の作製プロセスを示す。

[カソード電極基板作製プロセス]

準備

- ・ TCO 基板: GEO MATEC 高耐久性透明導電膜付きガラス, 0052
- ・ Pt 溶液 20  $\mu\text{g}/\text{ml}$ (溶媒: エタノール): 和光純薬工業株式会社, ヘキサクロロ白金(IV)酸六水和物, 99.9 %, 089-05311
- ・ ドリル: ダイヤモンドバー軸 2.35 mm, 品番: T2-532M

- ① TCO 基板を 15 mm 角にカットした。
- ② Milli-Q 水に漬けて冷やした状態で、回転ドリルで電解液注入用の穴を開けた。
- ③ 10 倍希釈した実験用洗剤で 10 min 超音波洗浄を行った。
- ④ Milli-Q 水で洗剤を洗い流し、金属除去のため塩酸を基板に数滴垂らして洗浄を行った。
- ⑤ エタノールで流水洗浄を行い、アセトンで 10 min 超音波洗浄を行った。
- ⑥ 400 °C で 15 min 焼くことで、有機物除去を行った。
- ⑦ 冷却後、エタノールで濃度 20  $\mu\text{g}/\text{ml}$  に溶かした Pt 溶液を 2 滴ほど垂らして

基板全体に広げ、数分乾燥させた。

- ⑧ 400 °Cで 15 min 焼成を行った。

#### [アノード電極用基板洗浄プロセス]

##### 準備

- ・ TCO 基板: GEO MATEC 高耐久性透明導電膜付きガラス, 0052
- ① TCO 基板を 15 mm 角にカットした。
  - ② 10 倍希釈した実験用洗剤で 10 min 超音波洗浄を行った。
  - ③ Milli-Q 水で洗剤を洗い流し、更にエタノールで流水洗浄後、アセトンで 10 min 超音波洗浄を行った。
  - ④ アセトン洗浄後、UV オゾン処理を 15 min 行った。
  - ⑤ UV オゾン処理直後、70 °Cで四塩化チタン処理を 30 min 行った。
  - ⑥ 四塩化チタン処理後、エタノールで流水洗浄を行った。

#### [アノード電極基板作製プロセス]

##### 準備

- ・ スクリーン印刷用メッシュ: 中沼アートスクリーン ポリエステルメッシュ, メッシュ: 150/inch, 線径: 48, B23, NU-30 色抜き, 10  $\mu$
  - ・ 色素増感太陽電池用( $\text{TiO}_2$ )ペースト: 日揮触媒化成株式会社, PST-18NR
  - ・ 色素 (N719): Sigma-Aldrich,  $[\text{RuL}_2(\text{NCS})_2]:2\text{TBA}$  L=2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid TBA = tetra-n-butylammonium (N-719), 703214
  - ・ ハイミラン®: 三井・デュポン ポリケミカル株式会社
  - ・ 電解液: Dyesol, EL-HPE High Performance Electrolyte, MS005615-05
  - ・ セラソルザ®: 黒田テクノ株式会社 #186,  $\Phi$  1.6 mm
- ① 5 mm 角のメッシュで  $\text{TiO}_2$  ペーストをスクリーン印刷を行った。
  - ② エタノールで濡らしたベンコットを入れたシャーレ内で、数秒間  $\text{TiO}_2$  膜のレベルングを行った。
  - ③ ホットプレートで 125 °C, 5 min 焼成を行った。
  - ④ 再度同様のメッシュを利用して印刷した  $\text{TiO}_2$  層の上に二層目をスクリーン印刷した。
  - ⑤ 再度レベルングを行い、125 °C, 5 min 焼成を行った。
  - ⑥ 450 °Cで 30 min 箱型炉で焼成を行った。
  - ⑦ 冷却後、70 °Cで 30 min 濃度 40 mM の四塩化チタン溶液に漬ける処理を行い、水とエタノールで流水洗浄を行った。
  - ⑧ 再度 500 °Cで 30 min 焼成を行った。
  - ⑨ 冷却後、色素(N719)の溶液に 25°C, 24 h 程度浸漬し、 $\text{TiO}_2$  膜に染色を行っ



た。

- ⑩ 染色終了後、基板をエタノールで流水洗浄を行った。
- ⑪ ハイミラン®を  $\text{TiO}_2$  層の周りに貼り、カソード電極基板を対向電極として貼り合わせ、 $100\text{ }^\circ\text{C}$ で8 min 温めて、圧着した。
- ⑫ 電極面のそれぞれにセラソルザ®を用いてハンダ付けを行った。
- ⑬ カソード電極側の穴から、電解液を注入し、ハイミラン®とガラス板を貼り  $125\text{ }^\circ\text{C}$ で封止を行った。

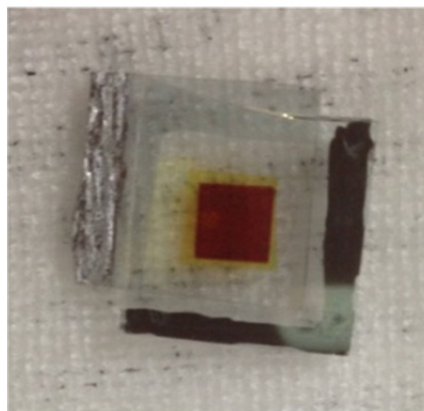
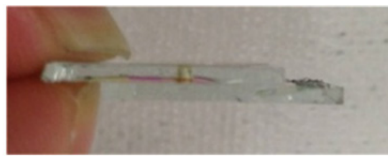


図 4.1 作製された色素増感太陽電池の外観。上図は側面写真。  
下図は入射光面側からの写真。

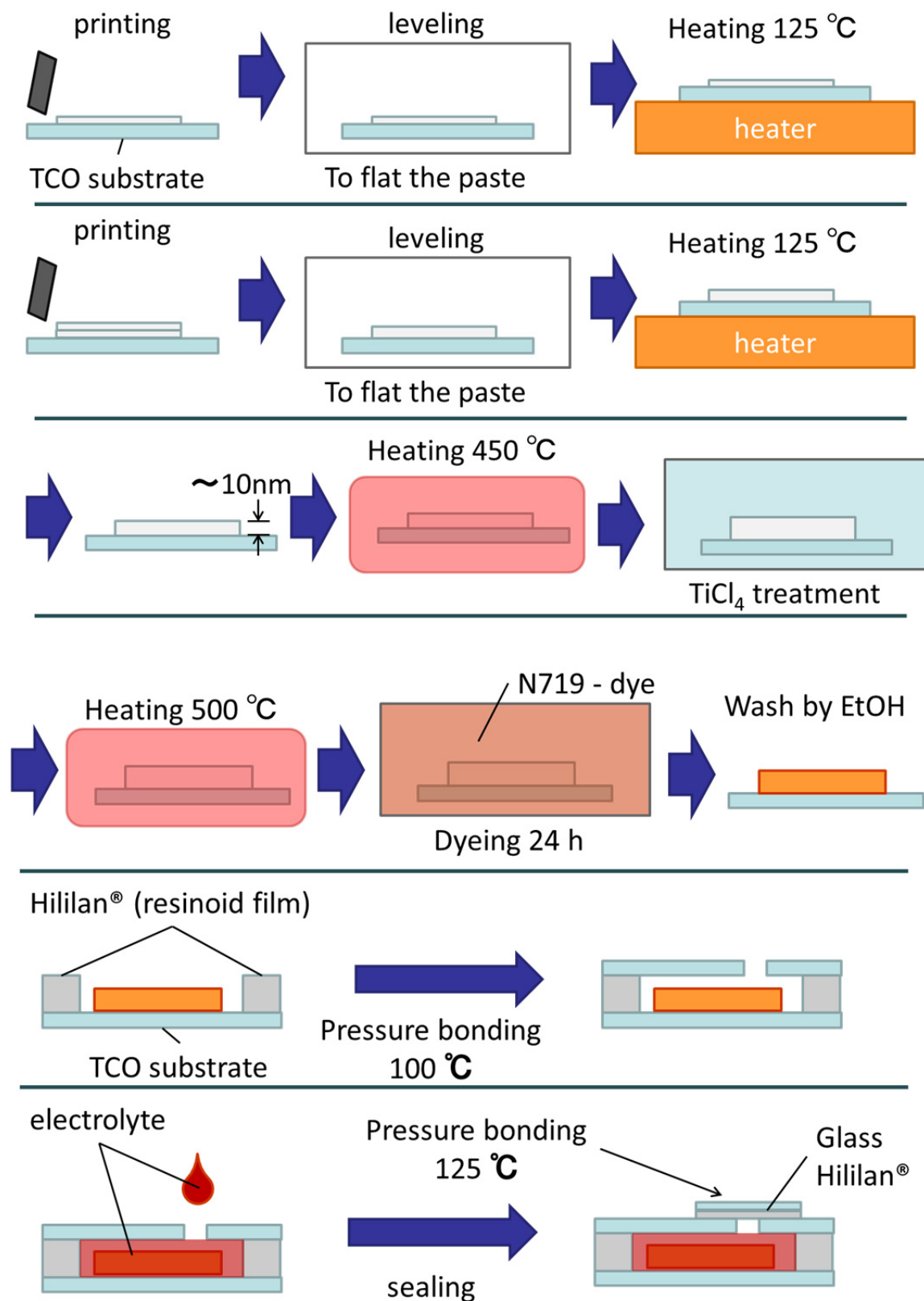


図 4.2 色素増感太陽電池作製プロセスの手順模式図。

### 4-3. プラズモニックナノ粒子導入による特性変化

4-2. 節で示した色素増感太陽電池に対して、第二章で作製した  $\text{SiO}_2$  被膜を行った金ナノ粒子を導入した。導入方法は、溶媒のエタノールに分散させたナノ粒子を  $\text{TiO}_2$  ペーストに直接混入する方法を取った。

金ナノ粒子に対する  $\text{SiO}_2$  の被膜が、厚膜の場合と薄膜の場合で、色素増感太陽電池の量子効率に与える影響の変化を比較した。

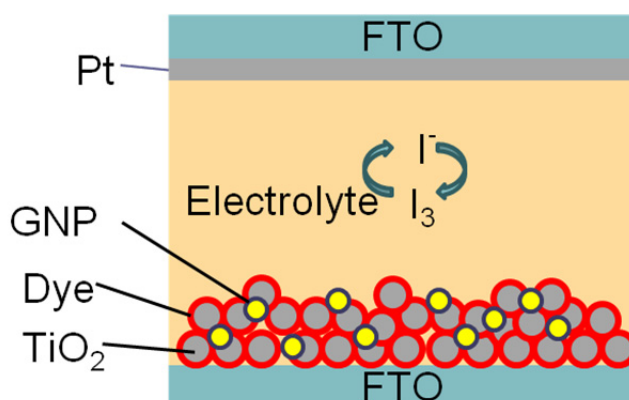


図 4.3 プラズモニックナノ粒子を導入した DSSC の模式図。

#### [ $\text{SiO}_2$ 厚膜被膜の金ナノ粒子導入]

導入した金ナノ粒子は 2-2-3. 節で示した  $\text{SiO}_2$  被膜金ナノ粒子作製プロセスを利用して作製した、粒径 30 nm の金ナノ粒子に膜厚 30 nm 程度の厚膜の  $\text{SiO}_2$  被膜を施した  $\text{Au@SiO}_2$  ナノ粒子である(図 4.4 参照)。 $\text{SiO}_2$  被膜金ナノ粒子溶液は遠心分離で粒子だけを分離し、再度 1/20 倍のエタノールに分散させることで濃縮し、その濃縮した溶液を  $\text{TiO}_2$  ペーストに直接混入する方法を取った。詳しい濃度と、 $\text{TiO}_2$  ペーストに対する溶液の比率は表 4.1 の通りである。control サンプルは  $\text{TiO}_2$  ペーストに対して、金ナノ粒子が含まれていないただのエタノールを混入したペーストを使用して作製した。

表 4.2 は作製した色素増感太陽電池の I-V 特性を示しており、control はプラズモニックナノ粒子を混入していない  $\text{TiO}_2$  ペーストで作製した色素増感太陽電池、GNP doped は、粒径 30 nm の金ナノ粒子に膜厚 30 nm の  $\text{SiO}_2$  被膜を行った  $\text{Au@SiO}_2$  ナノ粒子を混入した  $\text{TiO}_2$  で作製した色素増感太陽電池の I-V 特性を示している。図 4.5 は作製した色素増感太陽電池の外部量子効率を示しており、青で示した control はプラズモニックナノ粒子を含まない  $\text{TiO}_2$  ペーストで作製した色素増感太陽電池、赤は  $\text{Au@SiO}_2$  (Au: 30 nm,  $\text{SiO}_2$ : 30 nm) ナノ粒子を導入した  $\text{TiO}_2$  ペーストで作製した色素増感太陽電池の外部量子効率の平均値を示している。データは作製した 4 枚の色

色素増感太陽電池のデータの平均値を平均したものであり、エラーバーは標準偏差である。

表 4.1 溶液の濃度とペーストに対する混合比率。

SiO <sub>2</sub> 膜厚	NP 溶液濃度	TiO <sub>2</sub> ペーストに対するエタノール比率
40 nm	20 倍濃縮	200 μl/ g

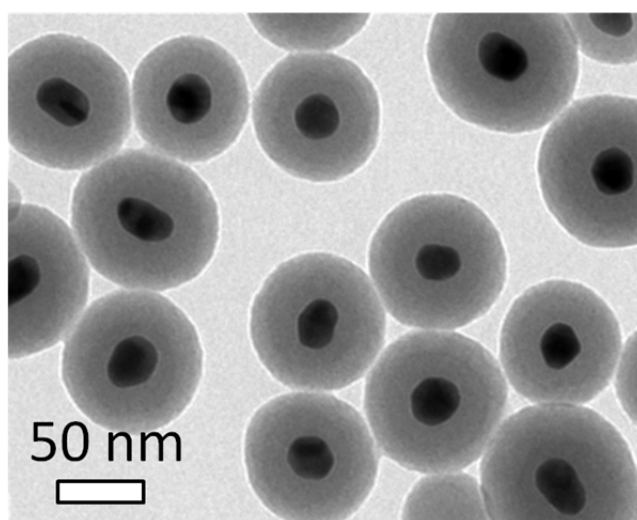


図 4.4 DSSC に導入した厚膜 SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子の TEM 画像。  
金ナノ粒子の粒径は 30 nm、SiO<sub>2</sub> 被膜膜厚は 30 nm。

表 4.2 作製した DSSC の I-V 特性。control はプラズモニックナノ粒子を混入していない TiO<sub>2</sub> ペーストで作製した色素増感太陽電池、GNP doped は Au@SiO<sub>2</sub> ナノ粒子を混入した TiO<sub>2</sub> で作製した色素増感太陽電池の I-V 特性。

Sample	Eff. (%)	F. F.	Voc (V)	J <sub>SC</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )
control	2.75	0.68	0.68	5.92
GNP doped	3.24	0.73	0.70	6.33

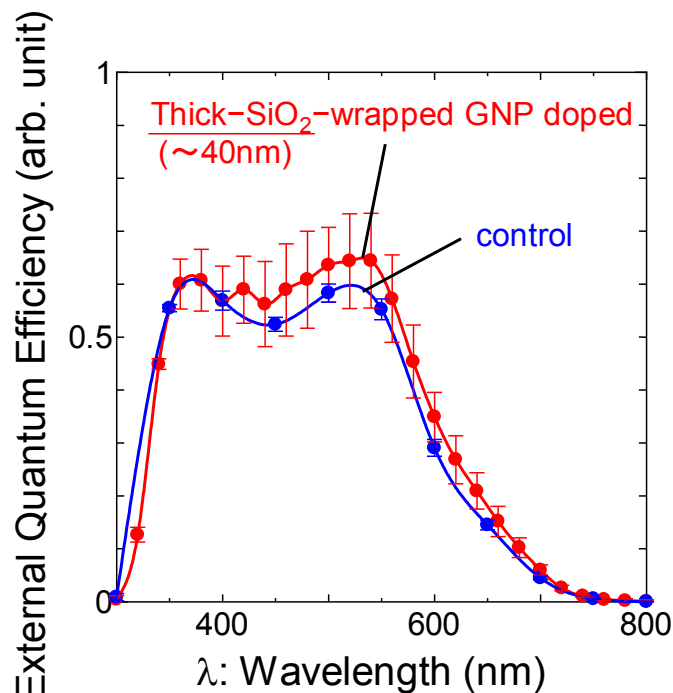


図 4.5 厚膜 SiO<sub>2</sub> 被膜の金ナノ粒子を導入した DSSC の外部量子効率比較。青で示した control はプラズモニックナノ粒子を含まない TiO<sub>2</sub> ペーストで作製した色素増感太陽電池、赤は Au@SiO<sub>2</sub> (Au: 30 nm, SiO<sub>2</sub>: 30 nm) ナノ粒子を導入した TiO<sub>2</sub> ペーストで作製した色素増感太陽電池の外部量子効率の平均値。エラーバーは標準偏差。

#### [SiO<sub>2</sub> 薄膜被膜の金ナノ粒子導入]

導入した金ナノ粒子は 2-2-3. 節で示した SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子作製プロセスを利用して作製した、粒径 30 nm の金ナノ粒子に膜厚 10 nm 以下の薄膜の SiO<sub>2</sub> 被膜を施した Au@SiO<sub>2</sub> ナノ粒子である(図 4.6 参照)。SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子溶液は遠心分離で粒子だけを分離し、再度 1/10 倍のエタノールに分散させることで濃縮し、その濃縮した溶液を TiO<sub>2</sub> ペーストに混入する方法を取った。詳しい濃度と、TiO<sub>2</sub> ペーストに対する溶液の比率は表 4.3 の通りである。control サンプルは TiO<sub>2</sub> ペーストに対して、金ナノ粒子が含まれていないただのエタノールを混入したペーストを使用して作製した。

表 4.4 は作製した色素増感太陽電池の I-V 特性を示しており、control はプラズモニックナノ粒子を混入していない TiO<sub>2</sub> ペーストで作製した色素増感太陽電池、GNP doped は Au@SiO<sub>2</sub> ナノ粒子を混入した TiO<sub>2</sub> で作製した色素増感太陽電池の I-V 特性を示している。図 4.7 は作製した色素増感太陽電池の外部量子効率を示しており、青で示した control はプラズモニックナノ粒子を含まない TiO<sub>2</sub> ペーストで作製した色素増感太陽電池、赤は Au@SiO<sub>2</sub> (Au: 30 nm, SiO<sub>2</sub>: 10 nm) ナノ粒子を導入した TiO<sub>2</sub>

ペーストで作製した色素増感太陽電池の外部量子効率を示している。この結果は、色素増感太陽電池の最良値であり 1 データのため、エラーバーの表示はない。

表 4.3 溶液の濃度とペーストに対する混合比率。

SiO <sub>2</sub> 膜厚	濃度	TiO <sub>2</sub> ペーストに対するエタノール比率
10 nm	10 倍濃縮	300 μl/ g

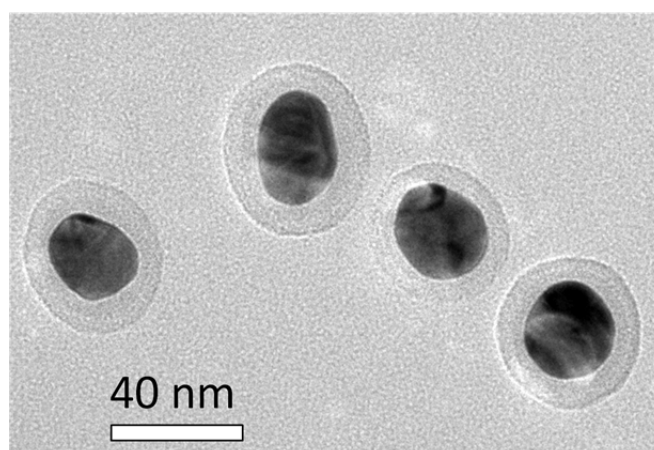


図 4.6 DSSC に導入した薄膜 SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子の TEM 画像。  
金ナノ粒子の粒径は 30 nm、SiO<sub>2</sub> 被膜膜厚は 10 nm。

表 4.4 作製した DSSC の I-V 特性。control はプラズモニックナノ粒子を混入していない TiO<sub>2</sub> ペーストで作製した色素増感太陽電池、GNP doped は Au@SiO<sub>2</sub> ナノ粒子を混入した TiO<sub>2</sub> で作製した色素増感太陽電池の I-V 特性。

Sample	Eff. (%)	F. F.	Voc (V)	J <sub>SC</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )
control	4.1	0.57	0.72	10.0
GNP doped	5.0	0.63	0.72	11.0

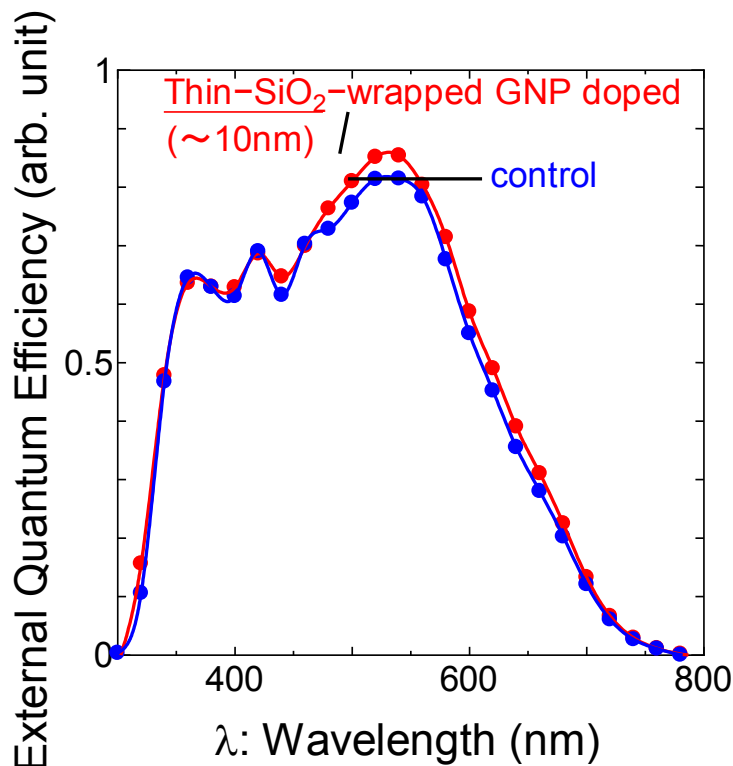


図 4.7 薄膜 SiO<sub>2</sub> 被膜の金ナノ粒子を導入した DSSC の外部量子効率。青で示した control はプラズモニックナノ粒子を含まない TiO<sub>2</sub> ペーストで作製した色素増感太陽電池、赤は Au@SiO<sub>2</sub>(Au: 30 nm, SiO<sub>2</sub>: 10 nm)ナノ粒子を導入した TiO<sub>2</sub> ペーストで作製した色素増感太陽電池の外部量子効率。

以上の結果から、金ナノ粒子を含むエタノールを混入した TiO<sub>2</sub> ペーストで作製した色素増感太陽電池と、SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子を含まないただのエタノールだけを混入した TiO<sub>2</sub> ペーストで作製した色素増感太陽電池を比較すると、SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子を含んだ色素増感太陽電池の方が I-V 特性、および外部量子効率が高いことが分かる。従って SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子を導入することで、厚膜と薄膜の場合共に I-V 特性と外部量子効率が上昇しており、他の報告同様[1-5]、プラズモニックナノ粒子を導入することで、色素増感太陽電池の効率が上昇することが確認された。

次節にエラーバーを含めた、この結果に関する詳しい考察を行うが、先に議論の指針を述べる。特に外部量子効率に注目すると図 4.5 から、SiO<sub>2</sub> が厚膜の場合は波長 400 nm 以上の領域で全体的に上昇傾向が見られる。SiO<sub>2</sub> が薄膜の場合においても図 4.7 から、同様に波長 400 nm 以上の領域で外部量子効率が上昇しているが、特に波長 520 ~ 540 nm のプラズモン吸収が存在する波長域で、上昇の幅が大きいように見られる。この傾向から、SiO<sub>2</sub> の膜が厚膜の場合はプラズモン吸収による上昇がなく、散乱の効果のみが効果を及ぼしており、全体的に外部量子効率が上昇しているのではないか

と考えられる。対して薄膜の場合は、散乱の効果に加えてプラズモン吸収によって吸収されたエネルギーが、キャリア励起に対して有効に作用した結果、プラズモン吸収の波長域で外部量子効率が上昇したのではないかと考えられる。従って、色素増感太陽電池系においては、プラズモニックナノ粒子を導入することで、増強電場によりキャリアの励起が促進され、外部量子効率が上昇しているのではないかと推察される。薄膜のサンプルにおいて、プラズモン吸収帯域以外での外部量子効率の小さな伸びは、SiO<sub>2</sub> 薄膜被膜によって発生する僅かな散乱によるものではないかと考えている。

## 4-4. プラズモン導入に関する考察

### 4-4-1. 結果の有意性に関する考察

4-3 節で SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子を導入した場合の、光電変換効率および外部量子効率の上昇に関する結論に関する妥当性の検証を行う。一章で紹介したように、金ナノ粒子を太陽電池に対して導入することで、期待できる効果は 3 つに分けられる。一つはナノ粒子が導入されナノ構造が出来ることにより散乱が起こり、光路長が増大することで吸収率が全体的に上昇する効果である。残りの二つは、プラズモンの吸収効果に依存する上昇である。一つは金属ナノ粒子近傍に配置された分子が、プラズモン現象による発生する極めて大きな光電場増強を感じることになり、高い確率で光励起することにより向上である。最後の一つは、双極子分離から直接的にキャリアを取り出すというものである。以上を踏まえて、どのような効果で効率が向上したのかを、他の類似研究と比較することでもう少し踏み込んで考察を行う。

まずデータの信頼性に関する議論を行う。図 4.5 で引いたエラーバーは標準偏差を算出して求めたものである。それぞれの値が互いにエラーバーの中に入っているが、重なっている部分はエラーバーの端であり、また比較的広い領域で差が出ていることから、厚膜のナノ粒子を導入した場合の外部量子効率の上昇は、有意であると考えられる。

一方、薄膜被膜の金ナノ粒子を導入した色素増感太陽電池は測定可能なサンプルが限られているため、図 4.7 にはエラーバーが引くことができなかった。しかし N719 で染色を行った色素増感太陽電池の外部量子効率は、本来なら図 4.8 に示したようなブ

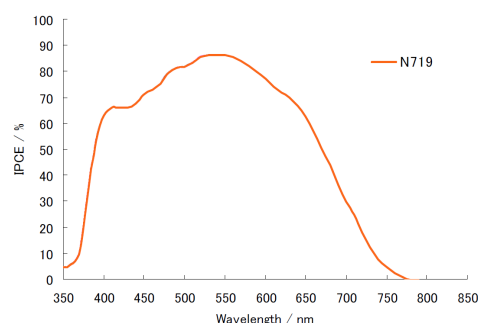


図 4.8 N719 で染色した色素増感太陽電池の外部量子効率の結果。[7]

ロードなピークである[7]。従ってデータのバラつきによって外部量子効率にバラつきが出た場合、外部量子効率の上昇は全体的にブロードに上昇するはずである。しかし図 4.7 では、波長 500~540 nm 付近以外の波長領域では control のサンプルとほぼ同じ



値と挙動を示しているにも関わらず、500~540 nm でのみ外部量子効率に大幅な差異を示しており、表 4.4 から分かる通り光電変換効率にも大きな差が見られた。このような理由から、本節では図 4.7 で見られた外部量子効率の上昇を有意であると結論付けて考察を進める。

#### 4-4-2. ナノ粒子による散乱効果

4-3. 節において、厚膜 SiO<sub>2</sub> 被膜の金ナノ粒子を導入した場合の波長 400 nm 以上の領域における外部量子効率の上昇は散乱の効果、薄膜 SiO<sub>2</sub> 被膜の金ナノ粒子を導入した場合の上昇は散乱効果とプラズモン増強電場による外部量子効率の上昇という形での説明を行った。この考察に関して、実際にナノ粒子を導入した場合に SiO<sub>2</sub> の被膜膜厚に依存した散乱効果の違いが出るのかという点と、ナノ粒子の散乱効果によって、外部量子効率の上昇量に差がでるのかについての検討を行う。

ナノ粒子による光の散乱に関しては、SiO<sub>2</sub> 被膜の膜厚が分厚くなった場合に散乱が大きくなるという既報として、図 4.9 に溶媒に分散した Ag@SiO<sub>2</sub> ナノ粒子の SiO<sub>2</sub> 被膜膜厚を変化させた場合の、紫外可視近赤外分光光度計で測定した吸光度の結果を示す[8]。このグラフでは(a)→(h)と SiO<sub>2</sub> 被膜が厚くなるほどバックグラウンドが上昇していることが分かる。この測定では、溶液の直達透過光のみを測定しているため、吸収光と散乱光の差の分離は難しいが、全波長域で吸収が上昇することはないため、バックグラウンドの上昇は光散乱が膜厚が増加することで、上昇していることを示している。本研究においても、図 2.12 に示したように SiO<sub>2</sub> 被膜を行った金ナノ粒子はバックグラウンドが上昇しており、この報告と同様に、SiO<sub>2</sub> 被膜を行うことでナノ粒子の散乱は上昇しており、光散乱は SiO<sub>2</sub> の膜厚が厚いナノ粒子ほど大きくなると予想される。更に、光の波長  $\lambda$  に比べて十分に小さい微粒子 ( $\lambda/10$  以下)による散乱はレイリー散乱と呼ばれ、波長の短い光ほど強く散乱される。このレイリー散乱により、図 4.9 においても SiO<sub>2</sub> 被膜銀ナノ粒子は低波長の光散乱が非常に大きくなっている。

プラズモニックナノ粒子による散乱効果は、粒径 40 nm 以下のナノ粒子においては非常に小さいことが知られている[9]。図 4.10 は、金ナノ粒子の粒径変化に伴う、プラズモン消失、散乱、吸収スペクトルの依存性を示したグラフであ

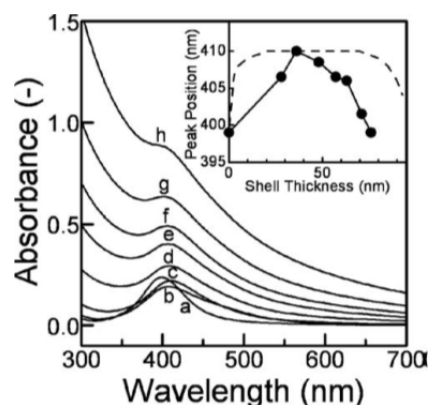


図 4.9 Ag@SiO<sub>2</sub> ナノ粒子の SiO<sub>2</sub> 被膜膜厚を変化させた場合の uv-vis による吸光度測定の結果。SiO<sub>2</sub> 膜厚は(a) 28 nm, (b) 36 nm, (c) 48 nm, (d) 57 nm, (e) 63 nm, (f) 71 nm。内図はプラズモン吸収ピークの SiO<sub>2</sub> 膜厚依存性の MIE 理論による計算値。[8]

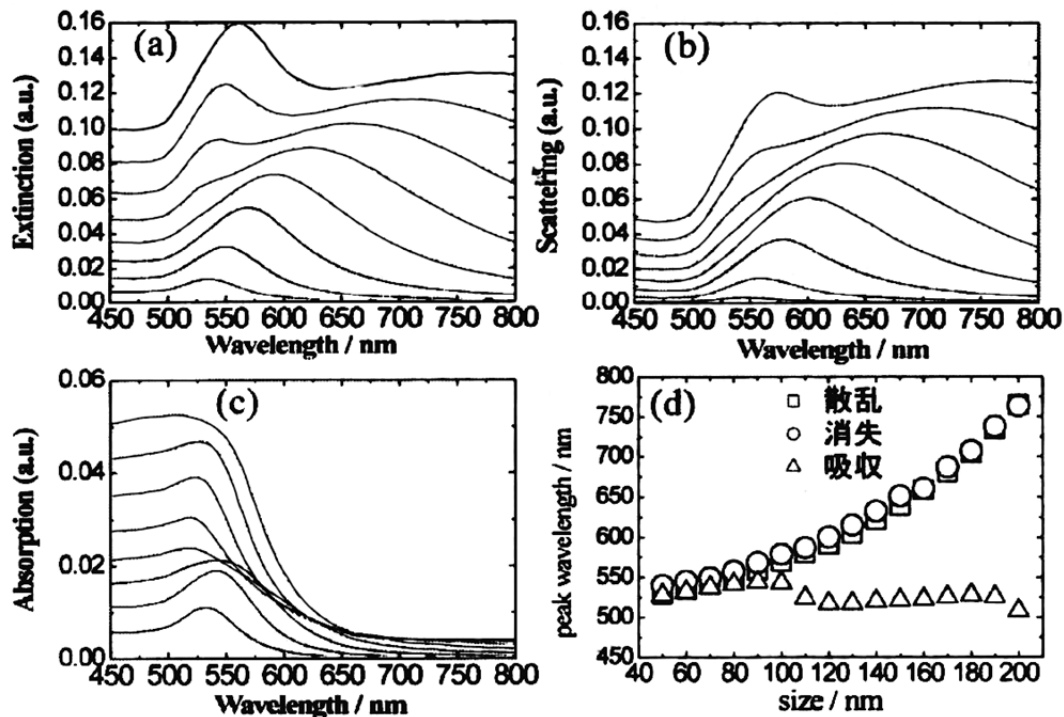


図 4.10 Mie 理論によって計算した球形金ナノ粒子の(a) 消失, (b) 散乱, (c) 吸収スペクトルのサイズ依存性 (粒子サイズは下から 60, 80, 100, 120, 140, 180, 200 nm)と(d) 各スペクトルのピーク波長のサイズ依存性。[9]

る。図 4.10 (b) から粒径の小さいナノ粒子においては、散乱が少ないことが分かる。

以上から今回導入した 30 nm の金ナノ粒子に対して SiO<sub>2</sub> 被膜を行った金ナノ粒子に関しては、元々の金ナノ粒子自体の散乱効果は小さく、また SiO<sub>2</sub> 被膜が薄膜のものでは多少は散乱効果が現れてくるがまだ散乱自体は少ない。厚膜被膜を行った場合に、散乱の効果が大きく現れると推察される。この SiO<sub>2</sub> 被膜ナノ粒子を TiO<sub>2</sub> 膜に導入した場合にも、同様にナノ粒子の散乱効果で膜自体の散乱が上昇し、光閉じ込め効果が発生すると期待される。

次に膜の散乱が大きい場合に、色素増感太陽電池の外部量子効率が上昇するのかわという問題に移る。図 4.11 は通常の色素増感太陽電池の TiO<sub>2</sub> 膜に、光閉じ込め効果を向上させる目的でルチル結晶構造の TiO<sub>2</sub> ナノロッドを導入した色素増感太陽電池の外部量子効率の比較の報告である[10]。黒で示された結果は通常のアナターゼ構造の TiO<sub>2</sub> で作製された膜の色素増感太陽電池の外部量子効率、赤で示された結果はルチル結晶構造のナノロッドを用いた色素増感太陽電池の外部量子効率である。ルチル結晶構造の TiO<sub>2</sub> はアナターゼ構造に比べて光屈折率が大きいため、色素増感太陽電池に用いると高い光閉じ込め効果が期待できる。図 4.11 では、600~700 nm の波長領域で外部量子効率が通常のアナターゼ構造の TiO<sub>2</sub> を利用した色素増感太陽

電池に比べて高く、高い閉じ込め効果によって外部量子効率が上昇することを示している。以上のように、色素増感太陽電池に対して散乱などの光閉じ込め効果を持つ材料を導入することで、広い領域で外部量子効率が上昇するような報告がある。またプラズモニックナノ粒子に対するSiO<sub>2</sub>被膜膜厚を変化させることで光散乱が大きくなることから、金ナノ粒子に対するSiO<sub>2</sub>被膜が厚膜の色素増感太陽電池では、散乱による効果で広い波長領域で大きく外部量子効率が上昇する可能性は高い。

以上のような考察から、図 4.5 で観測された厚膜被膜の金ナノ粒子を導入した色素増感太陽電池の波長 400 nm 以上における外部量子効率の大幅な上昇は、厚膜のSiO<sub>2</sub>による散乱であると結論づけた。

実際にナノ粒子を導入した場合に、膜自体のナノ粒子導入による散乱効果が出るかと言うと、図 4.12 は本研究における色素増感太陽電池として組み上げる直前の、TCO ガラス基板上に作製した染色済みのTiO<sub>2</sub>膜の絶対透過率の結果である。青で示した control の結果は、金ナノ粒子を含まないエタノールのみを混入したTiO<sub>2</sub>ペーストで作製した膜の絶対透過率である。赤で示した結果は、15 nm の金ナノ粒子に対してSiO<sub>2</sub>被膜を15 nm 程度行った金ナノ粒子をエタノールに分散させて混入したTiO<sub>2</sub>膜の絶対透過率である。SiO<sub>2</sub>被膜金ナノ粒子を導入することで、全体的に透過率が減少している。この結果は絶対透過率であることから、透過率の減少は膜による入射光の吸収と散乱が発生していることを示す。プラズモン吸収は波長 530 nm 付近の領域でのみ光を吸収するため、ナノ粒子を導入することで波長 400 nm~550 nm の領域で発生した透過率の減少は、ナノ粒子による散乱の影響が大きいと考えられる。更にこの散乱及び吸収による透過率の変化は、図 4.5 で観測された外部量子効率が上昇した波長領域と良く一致している。

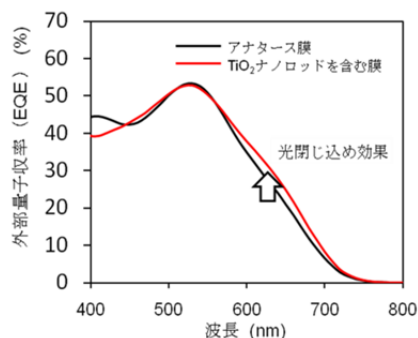


図 4.11 TiO<sub>2</sub> ナノロッドを含む膜を用いた色素増感太陽電池の光電流アクションスペクトル。[10]

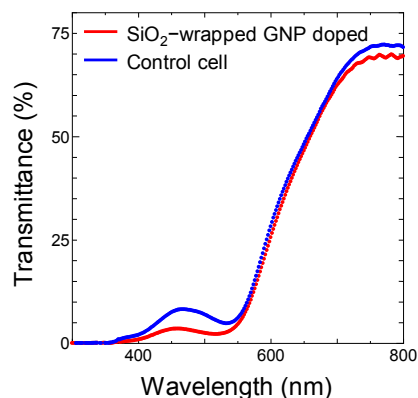


図 4.12 色素増感太陽電池として組み上げる直前の、染色後のTiO<sub>2</sub>膜の絶対透過率。青は金ナノ粒子を含まない通常のTiO<sub>2</sub>膜の絶対透過率。赤はSiO<sub>2</sub>被膜金ナノ粒子を導入したTiO<sub>2</sub>膜の絶対透過率。

#### 4-4-3. プラズモン増強電場による効果

次に、薄膜の  $\text{SiO}_2$  被膜を行った金ナノ粒子を導入することで、波長 540 nm のプラズモン吸収波長で、プラズモン増強電場により外部量子効率が上昇したことに関する、詳しい考察を行う。まずプラズモン増強電場が  $\text{SiO}_2$  被膜の外まで影響を及ぼすかの議論を行う。プラズモン増強電場の影響を及ぼす距離は、一般にナノ粒子の半径分程度と言われている。図 4.13 は色素増感太陽電池用の  $\text{TiO}_2$  膜中に PVP (poly(4-vinylpyridine)) の薄膜被膜を行った直径 20 nm の金ナノ粒子を導入した場合の、プラズモン増強電場の計算値を示した報告である[11]。20 nm の金ナノ粒子においては、PVP の表面からおよそ 10 nm 程度の距離でプラズモン増強電場が影響を及ぼしていることが分かる。また他の報告においても、40 nm の金ナノ粒子のプラズモン増強電場はおよそ 20 nm 程度である[12]。更に、図 4.14(a) に示したのは  $\text{SiO}_2$  被膜を行った粒径  $60 \pm 5$  nm の銀ナノ粒子のプラズモン

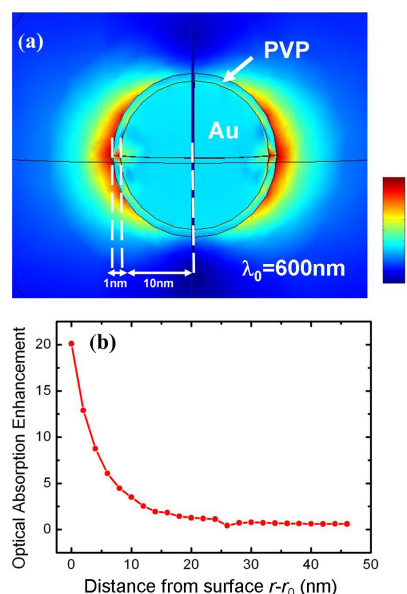


図 4.13 波長 600 nm の光が入射した場合のプラズモン現象の計算値。(a)  $\text{TiO}_2$  膜中の Au@PVP ナノ粒子増強電場  $|E|^2$  の強度。(b) 吸収場の増強とナノ粒子(PVP 表面)からの距離の依存性。[11]

増強電場の計算値である[13]。この報告から  $\text{SiO}_2$  被膜を行っても、増強電場が  $\text{SiO}_2$  被膜外部に対して影響を及ぼすことが分かる。従って、本研究で用いた粒径 30 nm の金ナノ粒子に対して 10 nm 程度の  $\text{SiO}_2$  被膜を行ったプラズモニック粒子は、 $\text{SiO}_2$  被膜外部に対して十分に影響を与えていると考えられる。

次に波長 530 nm 付近の外部量子効率の上昇が、プラズモン増強電場による  $\text{TiO}_2$  膜中における色素のキャリア増強促進効果によるものかに関して言及を行う。以下にいくつかのプラズモニックナノ粒子を色素増感太陽電池に導入を行っている類似研究を示す。まず  $\text{TiO}_2$  多孔質

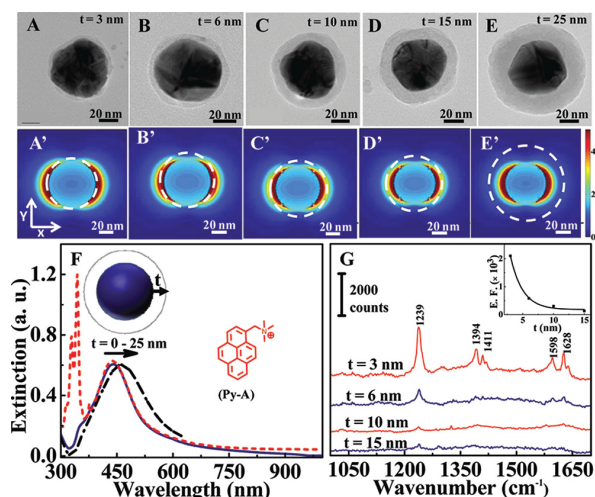


図 4.14  $\text{SiO}_2$  被膜膜厚を  $t$  とした時の  $\text{Ag@SiO}_2$  ナノ粒子(粒径  $60 \pm 5$  nm)の諸特性。(A-E)  $t=3 \sim 25$  nm の  $\text{Ag@SiO}_2$  ナノ粒子の TEM 像。(F)  $\text{SiO}_2$  膜厚  $t$  を変化させた場合のプラズモン吸収ピークの変化。(G) ナノ粒子のラマンスペクトル。[13]

膜に対して、金薄膜と  $\text{TiO}_2$  薄膜被膜を行った構造の太陽電池に対して導入することで、双極子分離からキャリアが取り出されたとする Yang Tian らの研究を示す[14,15]。図 4.15 は論文からの引用データであるが、膜の光吸収と開放電圧、及び外部量子効率が完全に一致している。この太陽電池は、色素が吸着されておらず金ナノ粒子のプラズモン効果による光吸収が、 $\text{TiO}_2$  膜に遷移して光電変換が行われていると考えられ、双極子分離からキャリアが取り出されたとされている。なお、吸光度の値を見て分かる通り、光吸収自体は非常に微小な値となっており、IPCE はプラズモンの光吸収ピークで 12 %程度である。しかし本研究の場合、金ナノ粒子に対して  $\text{SiO}_2$  の被膜を行っており、 $\text{SiO}_2$  膜厚も 10 nm 程度と厚いことから、双極子分離から直接キャリアが遷移するモデルの可能性は低いと考えられる。

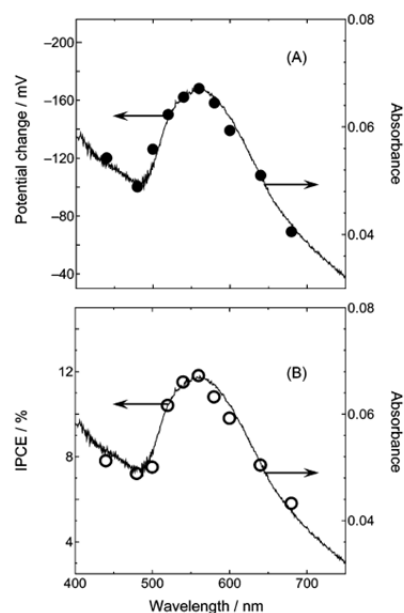


図 4.15 (A) 太陽電池の開放電圧と光吸収の比較。(B) 太陽電池の IPCE と光吸収の比較。[15]

更に金ナノ粒子に対して、 $\text{SiO}_2$  及び  $\text{TiO}_2$  などの被膜を行ったコアシェル構造の粒子を導入した

論文として、M. D. Brown らの報告を示す [16]。図 4.16 は Z907 で染色を行った  $\text{TiO}_2$  膜に対して、粒径 15 nm の金ナノ粒子に膜厚 3 nm 程度の  $\text{SiO}_2$  被膜を導入した色素増感太陽電池と、金ナノ粒子を導入しなかった色素増感太陽電池の、I-V 特性と外部量子効率を比較した結果である。この結果は本研究と同様に、外部量子効率はナノ粒子を導入した色素増感太陽電池の方が全体的に外部量子効率が高い値を示しており、特に波長 500 nm 付近のプラズモン吸収帯域で高い上昇を示している。

以上から、本研究においても薄膜被膜を行った金ナノ粒子を導入した場合に、プラズモン増強電場によって外部量子効率が上昇している可能性は非常に高いと考えて

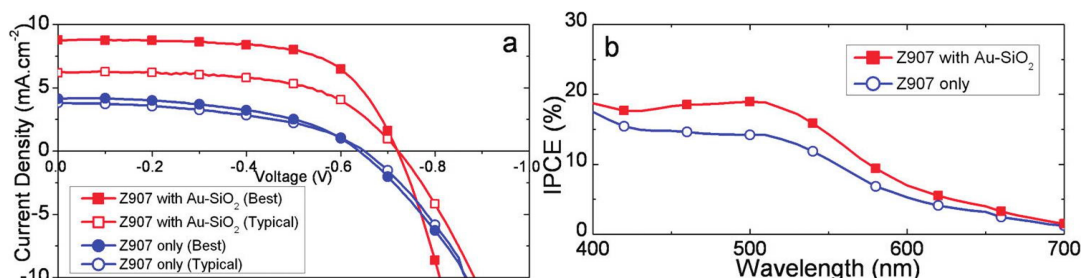


図 4.16 粒径 15 nm の金ナノ粒子に対して膜厚 3 nm 程度の  $\text{SiO}_2$  被膜を行った金ナノ粒子を導入した色素増感太陽電池と、ナノ粒子を含まない色素増感太陽電池の比較。(色素: Z-907) (a) I-V 特性の比較 (b) 外部量子効率の比較。[16]

いる。また波長 400 nm 以上における外部量子効率の僅かな上昇は、厚膜の時と同様の SiO<sub>2</sub> 被膜による散乱による上昇ではないかと考えられ、薄膜の場合散乱が少ないため上昇が小さいと結論づけた。

#### 4-4-4. 遷移確率

時間で変動する電場内における、状態  $m$  から状態  $k$  への遷移確率  $w$  は下記のように表せる。[17]

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(k) |\langle k | H' | m \rangle|^2$$

ここで  $\rho(k)$  は状態  $k$  の状態密度である。この時の摂動  $H'$  は、電場  $E_0$ 、角振動数  $\omega$  を用いて、次のように書くことができる。

$$H' = eE_0 \sin \omega t$$

このような関係から、遷移確率は変動電場の振幅に依存して上昇することが分かる。キャリア発生源である色素近傍において、プラズモン効果による増強電場を考える場合は、

$$H' = eE_0 \sin \omega t + eE_{pl}(\vec{r}) \sin \omega_{pl} t$$

と表せるであろう。ここで  $E_{pl}$  はプラズモン効果による局所的な増強電場、 $\omega_{pl}$  はプラズモン効果の角振動数である。 $\omega \sim \omega_{pl}$  に近づくと、入射光とプラズモン電場が共鳴し、遷移確率が增大することが分かる。従ってプラズモン増強電場の影響により、キャリアの遷移確率が上昇し光電変換効率が上昇したと考えられる。

#### 4-4-5. 考察による結論

これまで挙げたような類似研究から、本研究で得られた図 4.5, 図 4.7 に示された、厚膜 SiO<sub>2</sub> 被膜の金ナノ粒子を導入した場合の波長 400 nm 以上の領域における外部量子効率の上昇は散乱の効果、薄膜 SiO<sub>2</sub> 被膜の金ナノ粒子を導入した場合の上昇は散乱効果とプラズモン増強電場による外部量子効率の上昇である可能性は非常に高い。プラズモン増強電場による上昇は、直接的なキャリアの遷移ではなく、増強電場によって周囲のキャリア発生源のキャリア励起が促進されたと考えられる。以上の結果から、厚膜の薄膜被膜のプラズモニックナノ粒子を色素増感太陽電池に導入することにより、プラズモン現象による外部量子効率の上昇が示唆され、大粒径の SiO<sub>2</sub> ナノ粒子を導入した場合には、それとは異なる散乱効果による外部量子効率の上昇が確認されることが分かった。

## 4-5. まとめ

色素増感太陽電池に対して、SiO<sub>2</sub> 被膜を行った金ナノ粒子を導入することで光電変換効率、外部量子効率共に向上した。特に薄膜の SiO<sub>2</sub> 被膜を行った金ナノ粒子を導入した場合、散乱ではなくプラズモン吸収によって発生した増強電場による光電変換効率の寄与が示唆された。また厚膜 SiO<sub>2</sub> 被膜を行った金ナノ粒子を導入した場合、プラズモン増強電場による上昇は見られないが、ナノ粒子の光散乱効果により外部量子効率が広い波長領域で上昇することが確認された。

## 4-6. 参考文献

- [1] I. Ding, J. Zhu, W. Cai, S. Moon, N. Cai, P. Wang, S. M Zakeeruddin, M. Grätzel, M. L. Brongersma, Y. Cui, and M. D. McGehee: *Adv. Energy Mater.* 1, (2011) 52.
- [2] H. Choi, C. Nahm, J. Kim, C. Kim, S. Kang, T. Hwang, and B. Park: *Curr. Appl. Phys.*, 13 (2013) S2
- [3] M. Ihara, M. Kanno, and S. Inoue: *Physica E* 42 (2010) 2867.
- [4] M. D. Brown, T. Suteewong, R. S. S. Kumar, V. D'Innocenzo, A. Petrozza, M. M. Lee, U. Wiesner, and H. J. Snaith: *Nano Lett.* 11 (2011) 438.
- [5] T. Kawawaki, Y. Takahashi, and T. Tatsuma: *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 5901.
- [6] S. D. Standridge, G. C. Schatz, and J. T. Hupp: *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 8409
- [7] 小柳 嗣雄, 田中 敦, 橋本 真理子, 宮 英丸, 水野 隆喜, 日揮技術ジャーナル 1, (2011), 7
- [8] Y. Kobayashi, H. Katakami, E. Mine, D. Nagao, M. Konno, L. M. Liz-Marzán, *Journal of Colloid and Interface Science* 283, (2005), 392-396.
- [9] 山田 淳 監修, “プラズモンナノ材料の開発と応用”, シーエムシー出版, 新材料・新素材シリーズ, (2006) 144.
- [10] W. Peng, M. Yanagida, and L. Han, *J. Nonlinear Optic. Phys. Mat.* 19, (2010), 673.
- [11] Q. Xu, Fang Liu, W. Meng, and Y. Huang, *Optics Express*, 20, S6, (2012), A898.
- [12] R. Thomas and R. S. Swathi, *J. Phys. Chem. C*, 116, (2012), 21982
- [13] M. Shanthil, R. Thomas, R. S. Swathi, and K. G. Thomas, *J. Phys. Chem. Lett.*, 3,

(2012), 1459-1464.

[14] Y. Tian, T. Tatsuma. *Chem. Commun.* 2004, 1810-1811.

[15] Y. Tian, and T. Tatsuma, *J. AM. CHEM. SOC.* 127, (2005), 7632.

[16] M. D. Brown, T. Suteewong, R. S. S. Kumar, V. D'Innocenzo, A. Petrozza, M. M. Lee, U. Wiesner, and H. J. Snaith, *Nano Lett.*, 11, (2011), 438

[17] シッフ著, 井上 健訳, “量子力学(上)”, 吉岡書店, (1970)



## 第五章 総論及び今後の課題

### 5-1. 本論文の主要結果

#### 1. プラズモニックナノ粒子の精製とその特性

金ナノ粒子を作製し、膜厚コントロール可能な  $\text{SiO}_2$  で被膜を行い、それらの光学特性の評価を行った。

作製したプラズモニックナノ粒子を、バイオナノプロセスが利用可能な構造に修飾を行い、 $\text{SiO}_2$  で被膜を行ったプラズモニックナノ粒子が minT1-LF を利用することで、Ti に対する選択吸着能力を付与できることを確認した。

#### 2. Si 基板及び c-Si 太陽電池に対するプラズモン現象導入

作製したプラズモニックナノ粒子が、実際にバイオナノプロセスを利用して、基板に対して分散配置出来、プラズモン吸収が確認できるかの検討を行った。 $\text{SiO}_2$  で被膜を行ったプラズモニックナノ粒子を用いることで、平板基板上においてプラズモン吸収を確認した。その上で、c-Si 太陽電池の表面上に対して同様のプロセスを用いてプラズモニックナノ粒子の配置を行った。結果、プラズモン吸収は c-Si 太陽電池においても観測されたが、外部量子効率から、プラズモン吸収は、太陽電池の光電変換にプラスに寄与せず、表面上にナノ粒子を多量に配置した場合には、遮蔽物として働いてしまうという結果が得られた。

#### 3. 色素増感太陽電池に対するプラズモン現象導入

色素増感太陽電池に対して、 $\text{SiO}_2$  被膜を行った金ナノ粒子を導入することで、光電変換効率、外部量子効率共に向上した。更に金ナノ粒子の  $\text{SiO}_2$  被膜の膜厚をコントロールし、薄膜と厚膜のナノ粒子で比較を行うことで、薄膜のプラズモニックナノ粒子を導入した場合には、プラズモン吸収の波長域で大きく量子効率が上昇し、増強電場による外部量子効率の上昇が示唆された。また  $\text{SiO}_2$  厚膜被膜を行ったナノ粒子を導入することで、散乱効果による広い領域での外部量子効率の上昇が確認された。この結果から色素増感太陽電池にプラズモニックナノ粒子を導入した場合の、散乱と増強電場による影響の差異が示唆された。

### 5-2. 今後の課題

#### 1. プラズモニックナノ粒子作製条件の調整

今回の報告においては、 $\text{SiO}_2$  被膜の膜厚を制御することで、プラズモニックナノ粒子とキャリア励起源との距離をコントロールし、プラズモン吸収の影響の見積りを行った。

しかし現状では、 $\text{SiO}_2$  の膜厚と溶液内の粒子濃度に、作製工程で発生するバラつきが存在する。従って、より定量的にプラズモン吸収の影響を見積もるためには、 $\text{SiO}_2$  の膜厚均一性を上昇させる必要がある。ナノ粒子溶液の濃度の見積りも必要である。濃度の見積りは、金ナノ粒子溶液を王水に溶かして誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)を行うことで可能になるのではないかと考えている。

## 2. 太陽電池に対する導入方法への展開

バイオナノプロセスを利用したプラズモニックナノ粒子の導入は、c-Si 太陽電池の表面に対して行った。しかし c-Si 太陽電池の表面の場合、プラズモン現象のキャリア励起に与える影響が小さく、また光散乱効果による光路長増大の寄与はほとんどない。従って、薄膜系の太陽電池に対してプラズモニックナノ粒子を導入し、光散乱による光路長増大の効果や、pn 接合の界面にプラズモニックナノ粒子を配置した場合の、プラズモン現象の寄与の見積りなどの展開が期待できる。

## 3. プラズモニックナノ粒子の色素増感太陽電池導入における、定量的検証の必要性

色素増感太陽電池のプラズモン現象による効果を、より定量的に見積もるために、実験精度を上昇させる必要がある。色素増感太陽電池内部で、プラズモニックナノ粒子がどの程度分布しているかの評価も必要である。これには断面TEMを用いた電子エネルギー損失分光法(EELS)などを検討している。濃度評価も含めた、ナノ粒子導入量による光電変換効率に対する変化量の評価も行いたい。

## 4. シミュレーションによる比較検討

プラズモン現象の光学的なシミュレーションを行うことで、プラズモニックナノ粒子を配置する上での最適構造の見積りを行い、実際の実験結果との比較を行う。その上で、プラズモン現象を導入する上での最適構造を導く。

## 5. 太陽電池にプラズモン現象を導入するプロセスの検討

プラズモン現象を太陽電池に導入する上での最適構造を検討し、実際にその構造を導入するプロセスの検討を行う。

# 研究業績

## List of Publication

1. Satoshi Saijo, Yasuaki Ishikawa, Bin Zheng, Naofumi Okamoto, Ichiro Yamashita, and Yukiharu Uraoka, “Plasmon absorbance of SiO<sub>2</sub>-wrapped gold nanoparticles selectively coupled with Ti substrate using porter protein”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 52, 125201, (2013)

## List of Presentations

### International conference

1. S. Saijo, B. Zheng, I. Yamashita, Y. Ishikawa, and Y. Uraoka, “Novel delivery process of high dense gold nanoparticles on Si substrate to introduce plasmon absorbance” MNC2012 25th International Microprocesses and Nanotechnology Conference(31B-2-3), (Kobe, Japan Oct.30 – Nov. 2 2012), (Oral presentation)
2. Satoshi Saijo, Yasuaki Ishikawa, Bin Zheng, Naofumi Okamoto, Ichiro Yamashita and Yukiharu Uraoka, “Plasmonic effect of modified gold nanoparticles in DSSC” 2013 JSAP-MRS Joint Symposia(16a-M2-10),(Doshisha University, Kyoto, Japan Sep. 16 – 20 2013)(Oral presentation)
3. S. Saijo, Y. Ishikawa, B. Zheng, I. Yamashita & Y. Uraoka, “Improvement of Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cell by Plasmon Enhancement Effect Introduced by Modified Gold Nanoparticles” 28<sup>th</sup> European PV Solar Energy Conference and Exhibition(3DV.2.28), (Parc des Expositions Paris Nord Villepinte, Paris, France Sep. 30 – Oct. 04 2013)(Poster presentation)

### 国内学会

1. 西城 理志, 石河 泰明, 鄭 彬, 山下 一郎, 浦岡 行治, “ポータープロテインによる金ナノ粒子配置プロセスとそのプラズモン特性”, シリコン材料・デバイス研究会(SDM) シリコン関連材料の作製と評価(発表番号: 8) (Kyoto, Japan Dec.7 2012), (Oral presentation)
2. 西城 理志, 石河 泰明, 鄭 彬, 岡本 尚文, 山下 一郎, 浦岡 行治, “SiO<sub>2</sub> 被膜金ナノ粒子によるプラズモン効果を利用した色素増感太陽電池”, 第 10 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム(D-1)(Ishikawa, Japan, May 23, 2013), (Poster presentation)

## 国内学術誌

1. 西城 理志, 石河 泰明, 鄭 彬, 山下 一郎, 浦岡 行治, “ポータープロテインによる金ナノ粒子配置プロセスとそのプラズモン特性” (信学技報, vol. 112, no. 337, SDM2012-122, pp. 41-45, 2012 年 12 月), SDM2012-122

## 研究助成金

1. 西城 理志, “プラズモン効果を利用した高効率太陽電池の開発”, 日本学術振興会特別研究員 2012 年度 DC2 工学分野 8689

## 謝辞

本研究は多くの方々の御協力の下で行われました。末尾ではありますが、皆様に感謝の辞を述べさせていただきたいと思えます。

浦岡行治教授には、研究の機会を与えて頂き誠にありがとうございます。また研究におけるご指導だけではなく、研究者としての日々の心がけなど非常に多くのことを学ばせて頂きました。ここに深く感謝いたします。

石河泰明准教授には、太陽電池分野に関する基礎から論文執筆に至るまで、本研究の全てにおいてご指導とご助言を頂きました。深く感謝いたします。

本学、メゾスコピック科学研究室の山下一郎教授には、研究を進める上において様々な角度からのご助言を頂き、また研究者として必要な非常に多くのことを学ばせて頂きました。深く感謝いたします。

本学、凝縮系物性学研究室の服部賢准教授には、スーパーバイザーとして審査などで、異なる分野の視点からの多くの助言を頂きました。深く感謝いたします。

本研究室、上沼睦典助教には、バイオナノプロセスから資料の評価方法など実験面で多くのご指導をいただきました。深く感謝いたします。鄭彬特任助教には、ナノ粒子作製法に関する全てをご指導頂き、本研究の基幹となる部分で多大なるご協力を頂きました。深く感謝いたします。堀田昌宏助教には、実験装置の取り扱いや研究を行う上で適切な環境整備など、研究環境全般においてお世話になりました。深く感謝いたします。藤井茉美特任助教には、実験機器の取り扱いなど研究の基礎を様々ご指導頂きました。深く感謝いたします。

味の素の井之上一平博士には、色素増感太陽電池の基礎や、実験上の様々な事柄にご助言を頂きました。深く感謝いたします。

本学、メゾスコピック科学研究室の岡本尚文研究員には、バイオナノプロセスに必要な試料の提供を頂き、また研究面においても様々な点でご協力を頂きました。深く感謝いたします。岩堀健治博士には、研究の節目において重要なお助言を頂きました。深く感謝いたします。

本研究室、森田友紀子秘書と高尾布由子秘書には、研究費の管理や事務手続きなど広くサポートして頂き、研究に注力できる環境を支えて下さり、深く感謝いたします。

本研究室を卒業された小原孝介博士や東條陽介博士には、バイオナノプロセスの基礎や日々の研究における細かな助言を頂きました。同輩である上岡義弘氏と山崎浩司氏には、研究生活において多くの支えを頂きました。土江貴洋氏には、日々の研究における相談に良く乗って頂きました。バイオナノプロセス

グループの後輩である上武央季氏と番貴彦氏には、日々の研究における相談に乗って頂き、時には助力を頂きました。太陽電池グループの後輩である、吉永征矢氏と末永慧氏には、日々の指導を通じて逆に教わることも多かったです。またこれらの方々には特に、研究以外でも多くの交流をさせて頂き、充実した研究生生活を送ることができました。心より感謝いたします。

本学、微細素子科学研究室の先生方には、太陽電池の研究をする上で必要な実験装置を使用させて頂き、学生の方々には装置の使用法などをご教授頂きました。深く感謝いたします。

本学、メゾスコピック科学研究室の皆様方には、報告会などで多くのご助言を頂きました。深く感謝いたします。

情報機能素子科学研究室の皆様方には、日々の研究における助言、必要な環境、更には研究生生活における様々な支援を頂きました。このような充実した三年間を送れたのは、研究室の皆様のおかげであり、深く感謝いたします。

本研究は、日本学術振興会による特別研究員にたいする特別奨励費の援助によって行われました。

最後に、ここまで育ててくださり、これまでの人生全てを支えてくれた家族に対する心よりの感謝をここに記させて頂きたいと思います。ありがとうございます。