



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	プラズモン誘起電荷分離を用いた全固体光電変換デバイスに関する研究
Author(s)	中村, 圭佑
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(情報科学)
Dissertation Number	甲第15086号
Issue Date	2022-03-24
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k15086
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/85553
Type	doctoral thesis
File Information	Keisuke_Nakamura.pdf



プラズモン誘起電荷分離を用いた
全固体光電変換デバイスに関する研究

令和3年度

北海道大学大学院 情報科学研究科

生命人間情報科学専攻 エキゾティック反応場分野

学籍番号 79165015

中村 圭佑

- 1 序論
 - 1.1 緒言
 - 1.2 LSPR による光散乱を利用した光電流の増大
 - 1.2.1 前方散乱
 - 1.2.2 光散乱の原理と計算
 - 1.2.3 光散乱体の太陽電池への組み込み
 - 1.3 近接場増強を利用したプラズモニック太陽電池
 - 1.3.1 理論計算と光学特性
 - 1.3.2 LSPR による増強
 - 1.3.2.1 時間分解分光法
 - 1.3.2.2 活性層内の金属ナノ構造
 - 1.3.2.3 電子輸送層上の金属ナノ構造
 - 1.3.2.4 正孔輸送層上の金属ナノ構造
 - 1.3.3 散乱と近接場の強化
 - 1.4 プラズモンによる電荷分離
 - 1.4.1 有機 HTL を利用したプラズモン誘起電荷分離
 - 1.4.2 無機 HTL を利用したプラズモン誘起電荷分離
 - 1.5 本研究の目的
 - 1.6 参考文献
- 2 半導体 pn 接合を用いた全固体プラズモニック光電変換系の構築
 - 2.1 緒言
 - 2.2 実験
 - 2.2.1 デバイス作製
 - 2.2.2 構造評価
 - 2.2.3 光学特性評価
 - 2.2.4 光電変換特性評価
 - 2.3 結果及び考察
 - 2.4 結言
 - 2.5 参考文献

- 3 プラズモン誘起電荷分離の NiO/AuNPs/TiO₂ 三相界面におけるホール輸送の挙動における半導体物性の影響の解明
 - 3.1 緒言
 - 3.2 実験
 - 3.2.1 Li-doped NiO ターゲット作製
 - 3.2.2 デバイス作製
 - 3.3 結果及び考察
 - 3.4 結言
 - 3.5 参考文献

- 4 局在表面プラズモン共鳴を利用した光誘起極性スイッチングデバイスの構築
 - 4.1 緒言
 - 4.2 実験
 - 4.2.1 デバイス作製
 - 4.2.2 構造評価
 - 4.2.3 光学特性評価
 - 4.2.4 光電変換特性評価
 - 4.3 結果及び考察
 - 4.4 結言
 - 4.5 参考文献

- 5 結論
 - 5.1 本研究の総括
 - 5.2 今後の展望

謝辞

第1章 序論

1.1. 緒言

化石燃料の枯渇や脱原子力など環境への適合の観点から、再生可能エネルギーへの関心は近年非常に高まっている。太陽光発電のような光電変換は、半永久的に照射される太陽光から直接電気を取り出すクリーンなエネルギーとして、再生可能エネルギーの中でもどのような地域でも享受できるものであり大きく注目されている技術である。太陽電池は近年の政策などにより地上や住宅屋根など既存の市場においては導入が進んでおり、今後は建物の壁面、重量制約のある屋根、車などの移動体等、これまで導入されてこなかった新たな市場への普及が期待されている。太陽電池の更なる普及に向け、発電性能の高性能化や発電コスト低減などの様々な研究開発が行われているが、光電変換デバイスのエネルギー変換効率をより向上させるためには太陽光を効率良く吸収し、変換する機構の設計が必要である。地上に到達する太陽光エネルギーのうち44%は波長800 nm以上の赤外光によって占められており、1光子当たりのエネルギーが小さくエネルギー変換が困難とされている赤外光をいかに高効率に光電変換に利用するかが非常に重要な課題である。本研究では、この課題解決に向け局在表面プラズモン共鳴(localized surface plasmon resonance, LSPR)を利用した光電変換システムに着目した。

金や銀などの金属ナノ粒子(nano particle, NP)は非常に強い発色を示すが、これはLSPRに由来するものである⁽¹⁾。自由電子の集団振動であるプラズモン共鳴は金属NP近傍で電磁場の増強を生じ⁽²⁾、この近接場増強効果によって金属に近接する分子や物質の励起が促進される⁽³⁻⁶⁾。また、LSPRの特徴として、金属NPのサイズや形状を変えることで共振波長を容易に制御可能であることが挙げられる⁽⁷⁻⁹⁾。このことから、LSPRを示す金属NPは、太陽電池などの光エネルギー変換システムにおいて活性層を効率的に励起可能な光アンテナとして注目されている⁽¹⁰⁻¹⁴⁾。

金属NPにおけるLSPRの減衰の模式図をFigure 1.1(a)に示す⁽¹⁵⁾。放射による減衰は光の散乱に対応しており、LSPRの光散乱は、前方散乱やバックリフレクターを利用したプラズモニック太陽電池の光エネルギー変換効率向上に重要な役割を果たしている。一方、非放射による減衰は、金属自身の電子・正孔対の励起により、伝導帯内(バンド内遷移)だけでなく、ランダウ減衰を介してdバンドとsp混成バンドの間(バンド間遷移)でも引き起こされ、ホットエレクトロン・ホールが生成される(~ 10 fs)⁽¹⁶⁻²⁰⁾。このホットエレクトロンは、数百フェムト秒の時間スケールで起こる電子-電子散乱現象に基づいて連続的に増加し(二次ホットエレクトロン)、約100 fsからピコ秒の時間スケールで、フェルミ・ディラック分布の形でエネルギーが再分配される⁽²¹⁻²⁵⁾。

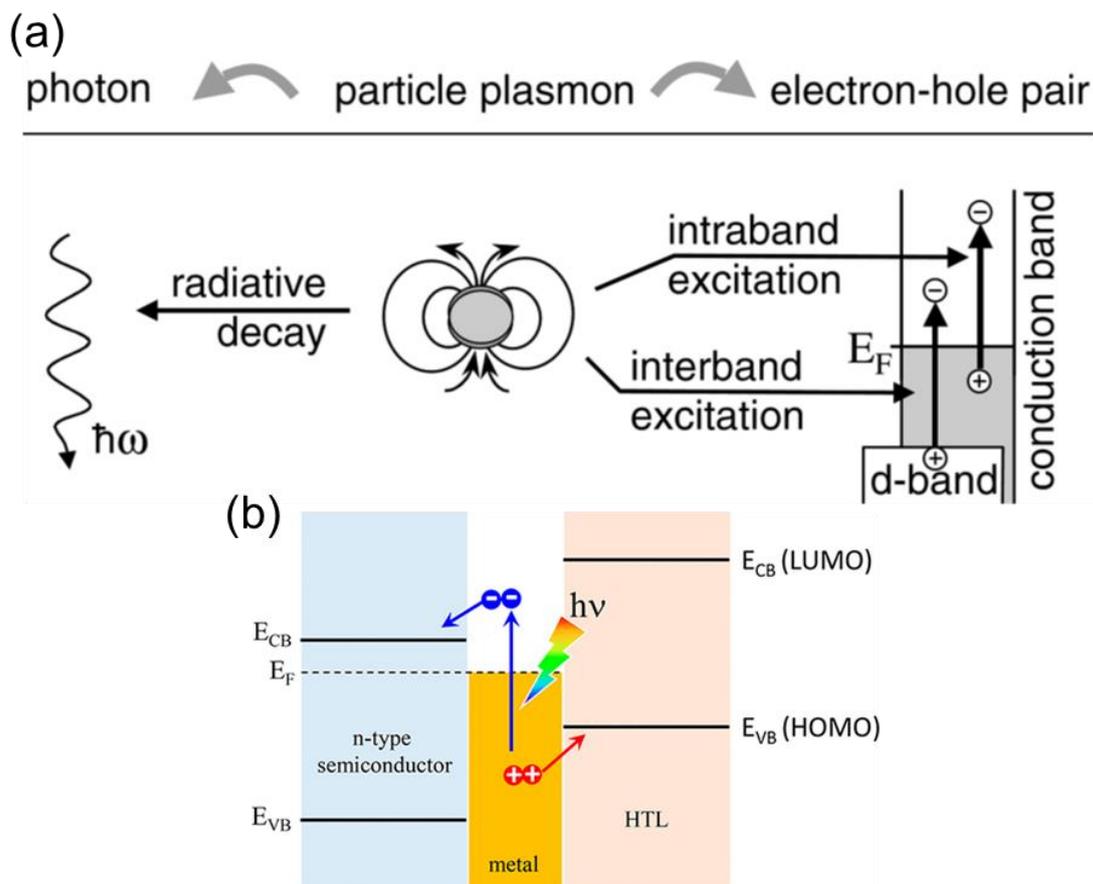


Figure 1.1 (a)金属 NP の LSPR における放射(左)および非放射(右)の減衰過程を示す模式図.⁽¹⁵⁾ (b)プラズモン誘起電荷分離におけるエネルギーバンドの模式図。

非放射による減衰過程で生じる電子-正孔対の励起は、太陽電池や人工光合成装置などのプラズモン誘起光エネルギー変換システムを構築するためのメカニズムとしても利用できる⁽²⁶⁻³⁰⁾。これにより、金属と半導体の伝導帯との間に電荷分離が生じ、プラズモン誘起電荷分離による光エネルギー変換への要因となる^(18, 19)。電荷分離は、ランダウ減衰による一次電子-正孔の発生と、電子-電子散乱による二次電子-正孔の発生により引き起こされると考えられている⁽²³⁾。金属 NP を担持した n 型半導体上に、アノードバッファ層とも呼ばれる正孔輸送層(hole transport layer, HTL)を成膜すると、プラズモン誘起電荷分離のメカニズムに基づいたプラズモン誘起による太陽電池が構築される(Figure 1.1(b))。

本章では、特に固体のプラズモニック太陽電池について述べる。プラズモニック太陽電池の動作メカニズムは主に、(1)光散乱、(2)近接場増強、(3)プラズモン誘起電荷分離の3種類を利用したものに分けられ、これらの仕組みが働く時間領域をまとめたものが Figure 1.2. である。光散乱と近接場増強は、LSPR が完全に位相緩和するまで誘起される(数 fs~20 fs)^(15, 31-34)。一方、プラズモン誘起電荷分離は二次電子-正孔ペアの生成があるため、光散乱や近接場増強に比べて比較的長いプロセスとなる。

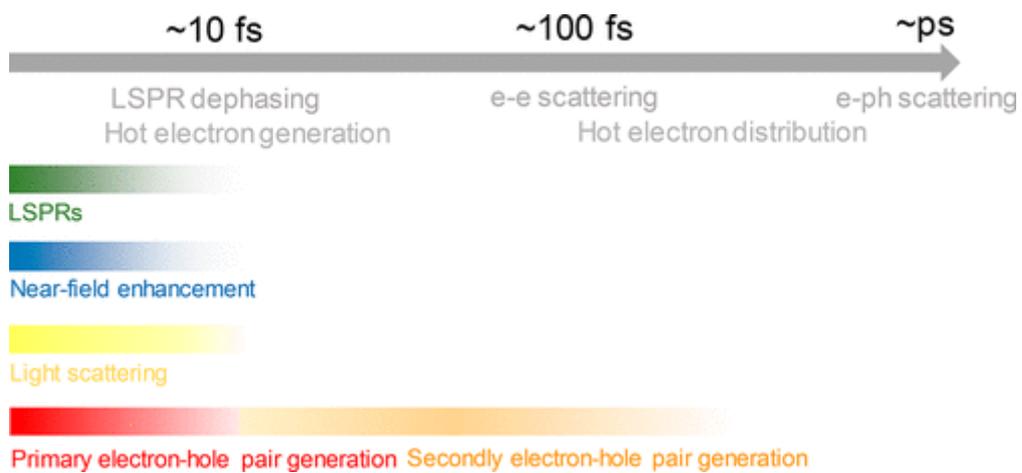


Figure 1.2 プラズモニック太陽電池における LSPR と各メカニズムが働く時間領域. LSPR(緑), 近接場増強(青), 光散乱(黄), 一次電子・二次電子・正孔ペア生成(赤・橙)であり, それぞれ LSPR の減衰, e-e 散乱, 電子-フォノン(e-ph)散乱, ホットエレクトロン生成, ホットエレクトロン分散に相当する.

1.2. LSPR による光散乱を利用した光電流の増大

LSPR の光散乱メカニズムを利用した太陽電池の光電流向上は、金属 NP の既知の前方散乱および後方散乱特性に基づく光のトラッピングを利用したものである。これらのメカニズムは、もともとシリコン太陽電池の効率向上のために用いられていた。光のトラッピングは一般的に表面テクスチャーから太陽電池内への大きな角度範囲での光散乱に依存するもので、それによって太陽電池内の有効光路長を増加させる⁽³⁵⁻³⁸⁾。前方散乱は反射損失の抑制にも利用されており、後方散乱は太陽電池における効率的な光トラッピングを実現するためにバックリフレクターに利用されている。

重要な点は、LSPR からの光散乱が、粗くてテクスチャーのある表面と比べて利点があるかどうかである。金属 NP の光散乱断面積は、誘電体に比べて大きく、特に 100 nm 程度の比較的大きな NP の光散乱断面積が大きいことが知られている。金属 NP は、太陽電池の平らな面に蒸着することができるため、欠陥状態による再結合中心となるような粗い表面やテクスチャーを用意する必要が無い。その結果、結晶性の高い薄膜半導体をプラズモニック太陽電池として使用することができる⁽³⁸⁾。さらに、1.3節で後述するように、セルの設計次第で近接場増強効果も同時に利用することができる。

1.2.1. 前方散乱

Yu らは 2006 年に金ナノ粒子(Au nano particles, AuNPs)の LSPR による前方散乱を利用し、アモルファスシリコン(*a*-Si:H)太陽電池の性能を向上させたことを報告している⁽³⁹⁾。Figure1.3(a)に示すように、ステンレス基板上に 240 nm の *a*-Si:H の p-i-n 構造を作製し、厚さ 20 nm の Indium Tin Oxide (ITO)コンタクト層を介して、直径 100 nm の AuNP を分散させた。直径 100 nm の AuNPs の走査型電子顕微鏡(SEM)像を Figure1.3(b)に示す。粒子間距離は粒子間の近接場相互作用を誘発しない程度に十分に大きく、密度は $3.7 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ と推定された。電流密度対電圧(*J*-*V*)特性と、*J*と *V*を乗じて得られる電力を Figure1.3(c)に示す。AuNPs がある場合はない場合に比べて短絡電流密度(J_{sc})は 6.66 mAcm^{-2} から 7.20 mAcm^{-2} へと 8.1% 増加し、電力は 2.77 mWcm^{-2} から 3.00 mWcm^{-2} へと 8.3%増加している。この研究では、粒径が約 100 nm と比較的大きな AuNPs が使用されていることが特徴である。直径が 10 nm 程度の小さな AuNPs の場合、消光断面積は大きな吸収断面積と小さな散乱断面積で構成されるが、一方、大きな AuNPs の場合には散乱断面積が吸収断面積よりもはるかに大きくなる。重要なのは、AuNPs のプラズモン共鳴波長以上の大きさの粒子からの散乱は、AuNPs と基板の界面でより強い近接場の増強が誘導されるため、主に前方向に起こるということである。そのため、光電流の増加は、AuNPs からの前方散乱に起因すると結論づけられた。

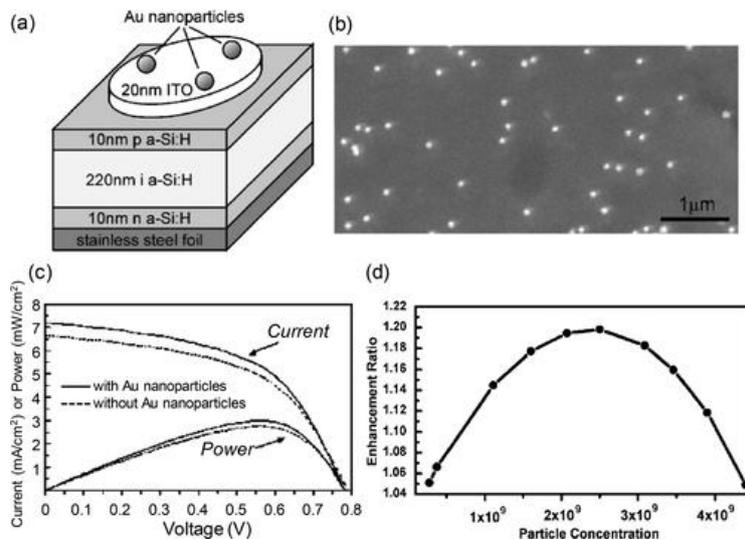


Figure 1.3 (a) AuNPs を用いた *a*-Si:H p-i-n 太陽電池の構造模式図. (b)太陽電池上に蒸着した直径 100 nm の AuNPs の SEM 像. (c)AuNPs の有無の場合の *J*-*V* 曲線と電力曲線. (d) *a*-Si:H 層上に AuNPs の有無の場合の波長 600 nm の電磁場強度に対する増強比の粒子密度依存性シミュレーション.⁽³⁹⁾

Yu らは、粒子-粒子、粒子-基板、粒子-基板-粒子間の電磁的相互作用が、基板内への散乱電場の伝搬を妨げると考え、有限要素法(FEM)を用いた電磁場シミュレーションを行って、最適な粒子密度を検討した⁽³⁹⁾。Figure1.3(d)は *a*-Si:H 層上に AuNPs がある場合とない場合での波長 600 nm の電磁場強度に対する増強比の粒子密度依存性をシミュレーションしたものである。ここでは約 $2.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ の粒子密度が最適であると見積もられている。また、著者らは電磁場シミュレーションだけでなく AuNPs とシリカ NPs との作用スペクトル測定に基づく比較実験を行い、AuNPs の LSPR からの散乱の場合に比較的波長の長い LSPR の波長領域が強調されることから、AuNPs の LSPR に由来する散乱であることを明らかにした⁽⁴⁰⁾。

Chang らは、従来の P3HT;PCBM((poly(3-hexylthiophene): phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester) と PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrenesulfonate)を HTL として構成した有機太陽電池(organic solar cell, OSC)において、ナノスフィア(コロイド)リソグラフィを用いて作製した Ag ナノ構造を用いて前方散乱を利用し、光電流の発生を高めた⁽⁴¹⁾。このセルでは、散乱効果を解明するために、Ag ナノ構造をガラス基板によって OSC から分離した。著者らはプラズモニックな Ag と非共振性のチタン(Ti)の光電流生成効率を比較した。その結果、Ag ナノ構造の J_{sc} が Ti ナノ構造の J_{sc} よりも約 1.5 倍大きかったことから、大きな LSPR 散乱効果が観測された。なお、金属ナノ構造による LSPR の前方散乱の結果、光閉じ込め効果のみが得られたため、プラズモニック太陽電池の原理として前方散乱を用いた上述の研究では、 $J = 0$ での開放電圧(V_{oc})やフィルファクター($FF : V_{oc}$ と J_{sc} の積に対する最大取得電力の比)は変化しなかった。

一方、Nakayama らはプラズモニックな銀ナノ粒子(Ag nano particles, AgNPs)を用いて、ガ

リウムヒ素(GaAs)太陽電池におけるプラズモニックな光散乱効果を解明した⁽⁴²⁾。この研究では、金属蒸着マスクとして用いた陽極酸化アルミニウム(anodic aluminum oxide, AAO)のナノパターンを通して AgNPs を蒸着した。したがって、AgNPs の密度と高さは、AAO マスクの作製時に印加した電圧と、Ag の蒸着時間によってそれぞれ制御されている。Figure1.4(a)-(f)は、直径 110 nm の AgNPs の代表的な SEM 像である。Figure1.4(a)-(c)は比較的高い密度のパターン($3.3 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$)、Figure1.4(d)-(f)は低い密度のパターン($1.8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$)を示しており、その AAO マスクも Figure1.4(a)および Figure1.4(d)の挿入図に示されている。Figure1.4(b)、Figure1.4(c)、Figure1.4(e)、Figure1.4(f)は、斜め方向から撮影した SEM 像で、密度の違い及び 50 nm と 220 nm の高さの違いを調べたものである。AgNPs の形態は、Ag の融点(200°C)よりはるかに低い温度での熱アニールによっても制御された⁽⁴³⁾。ガラス基板上に作製した AgNPs の透過スペクトルを Figure1.4(g)に示す。360 nm に比較的鋭い吸収があるが、これは Ag のバンド間遷移に関連するものである。AgNPs をアニールして粒子密度を上げると、特に厚みのある AgNPs では LSPR バンドの短波長シフトが見られた。著者らは、このスペクトルシフトは、AgNPs の形状の対称性が改善されたことに加えて⁽⁴⁴⁾、ある程度の電磁的相互作用によって引き起こされたと考えている。さらに、高密度の NPs では、LSPR バンドのブロード化も観察された。Figure1.4(h)に、AgNPs を担持した GaAs 太陽電池の模式図を示す。AgNPs はセルの上に直接蒸着された。Figure1.4(i)は、外部量子効率(external quantum efficiency, EQE)の作用スペクトルを示している。LSPR バンドよりも短い波長領域では、Ag のバンド間遷移の結果、EQE 値が低下しているが、LSPR ピークの比較的長い波長領域では、特に高密度・厚膜の AgNPs を用いた場合、EQE 値が明らかに向上している。ここで最も重要なのは、疑似太陽光強度スペクトル(Air Mass 1.5, AM1.5)の照射下での Figure1.4(j)の J-V 曲線測定で示されるように、 V_{oc} と FF も増加し、その結果、高密度・厚膜の AgNPs によって電力変換効率(PCE)が約 26%向上していることである。著者らは、 V_{oc} や FF が改善されたのは、AgNPs 配列シートの導電性がセル表面のシート抵抗を低下させたからだと考えており⁽⁴⁵⁾、金属 NPs を太陽電池に直接蒸着する場合と、金属 NPs の下に誘電体を投じる場合とでは違いがあることがわかった。

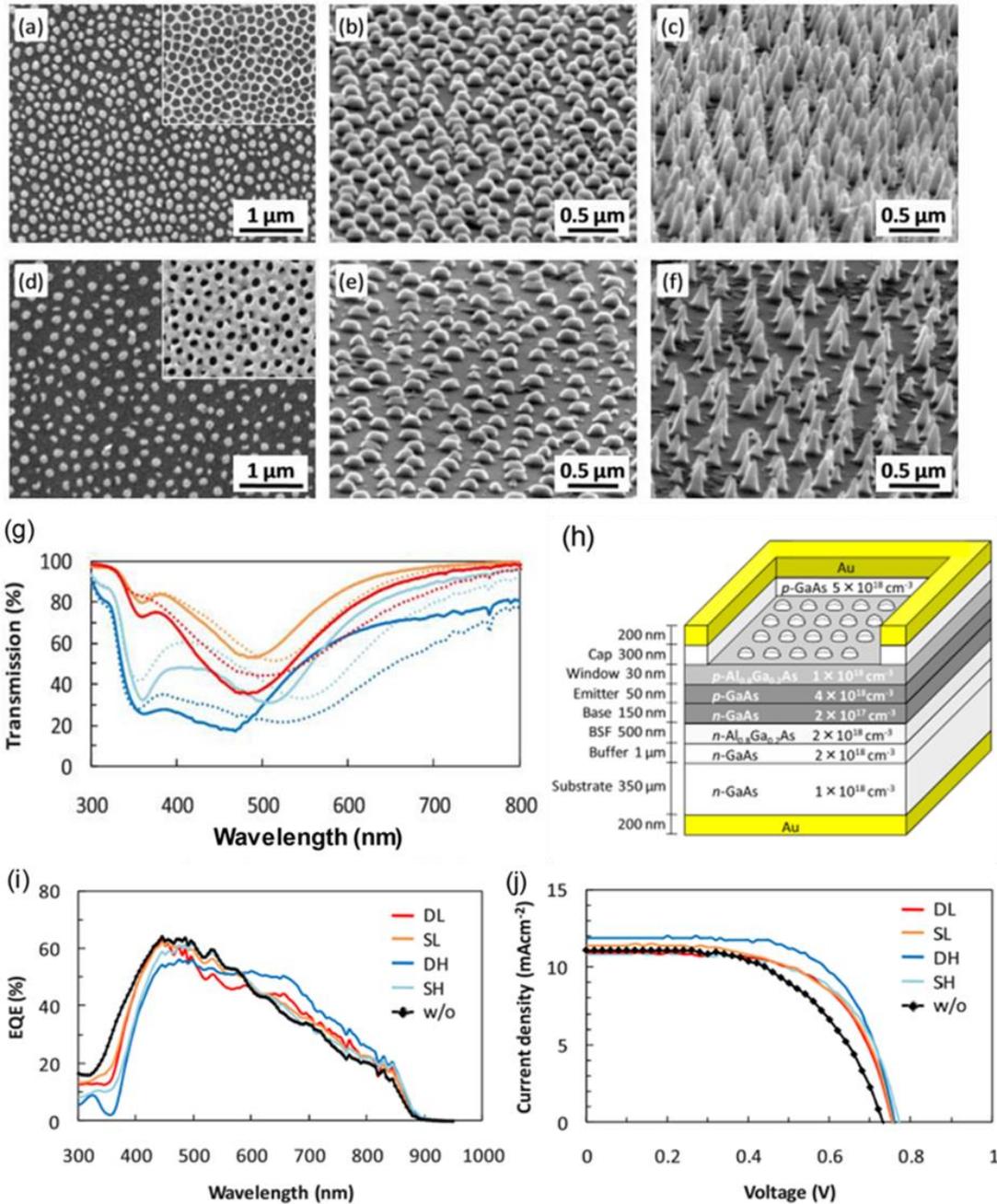


Figure 1.4 直径 110 nm の AgNPs の SEM 像:(a-c)は密なアレイ, (d-f)は疎なアレイ. (a), (d)の挿入図は対応する AAO マスク. アレイ密度と NP の平均高さは(a) 密度 $3.3 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, 高さ 55 nm(DL), (c) 密度 $3.3 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, 高さ 220 nm(DH), (e)密度 $1.8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$, 高さ 55 nm(SL), (f)密度 $1.8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 高さ 220 nm(SH)で, 画像は 75° の角度から撮影. (g) ガラス基板上的 Ag NPs のアニール前(点線)とアニール後(実線)の透過スペクトル. 赤, 橙, 青, 水色の線は, それぞれ DL, SL, DH, SH を示す. (h) Ag NPs を担持した GaAs 太陽電池の模式図. Ag NPs を搭載した GaAs 太陽電池と搭載していない GaAs 太陽電池を用いて測定した(i)EQE 作用スペクトルと(j) J-V 曲線.⁽⁴²⁾

1.2.2. 光散乱の原理と計算

2008年、Catchpoleらは、プラズモニック太陽電池における光散乱の基本的なメカニズムを提案した⁽⁴⁶⁾。光の波長 λ よりもはるかに小さい直径の粒子の場合、散乱 C_{scat} と吸収 C_{abs} は次のように与えられる。

$$C_{\text{scat}} = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 |\alpha|^2, \quad C_{\text{abs}} = \frac{2\pi}{\lambda} \text{Im}[\alpha]$$
$$\alpha = 3V \left[\frac{\epsilon_p/\epsilon_m - 1}{\epsilon_p/\epsilon_m + 2} \right]$$

ここで α は粒子の分極率、 V は粒子の体積、 ϵ_p は粒子の誘電率、 ϵ_m は周囲の媒体の誘電率である。 $\epsilon_p = -2\epsilon_m$ の場合、粒子の分極率は非常に大きくなり、これがLSPRが誘起される条件である。1.2.1項で述べたように、光散乱をメカニズムとするプラズモニック太陽電池で光をトラップするためには、散乱が吸収よりも大きくなることが重要である。例えば直径100 nmのAgNPは、全消光時の散乱断面積が約0.9と大きく、1.2.1項で紹介した研究ではこのような粒子を使用している。実際、金属NPsではサイズや波長によって J_{sc} が増強されたり抑制されたりすることが知られている。一方、粒子が大きくなると、粒子径と入射波長が同程度になるため、入射光の位相差によって六極子などの高次プラズモンモードも励起される^(47,48)。そのため、基本的な双極子モードと多極子プラズモンモードの両方の結果として、広い波長応答も期待される。

しかし、最も重要な点は、高屈折率材料上に金属NPsを蒸着した場合に、プラズモニック太陽電池においてLSPRの前方散乱が誘発される理由である。Figure 1.5(a)は、屈折率3.5のSi基板の20 nm上に、表面に平行な双極子モーメントを持つ電気双極子を配置した場合の放射パターンである。自由空間における電気双極子の放射パターンも参考として示されているが、Si基板上に電気双極子を配置した場合は光のごく一部が空気中に放射されるのに対し、大部分(96%)はSiに放射されることがはっきりと示されている。言い換えれば、双極子からの放射は、高屈折率の基板に対して望ましく指向性を持っている⁽⁴⁹⁾。Figure 1.5(b)には、基板表面から60 nm離れた場所と20 nm離れた場所に配置した双極子の放射パターンの比較を示した。60 nm上に配置した場合、若干の指向性はあるもののSiに放射される光は84%に減少していることが確認できた。

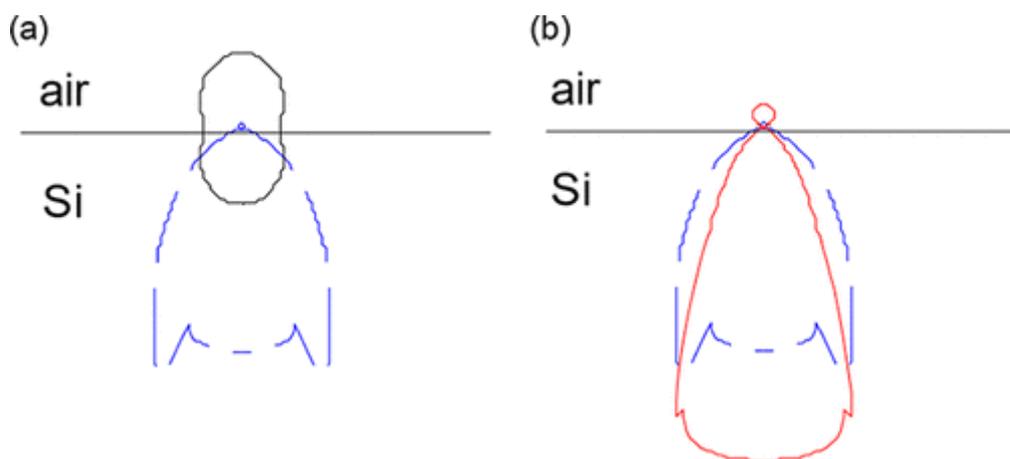


Figure 1.5 (a) Si 基板の上 20 nm に配置された、表面に平行な双極子モーメントを持つ電気双極子放射パターン(青)と、自由空間での放射パターン(黒). (b) Si 基板から 60 nm 離れた場所(赤) と 20 nm 離れた場所(青) に置かれた双極子の放射パターン.⁽⁴⁶⁾

Polman らは厚さ 10 nm の SiO_2 スペーサー層を介した Si 基板への前方散乱に対する形状効果を解明した⁽⁵⁰⁾。球状の AgNP と比較して、円盤のような半球状や円柱状では散乱断面積が大きくなる。Beck らは太陽電池の光トラップへの応用のために、時間領域差分(Finite-difference time-domain, FDTD)法に基づく電磁界シミュレーションにおいて、AgNPs と太陽電池の間の非常に薄い SiO_2 スペーサー層(<10 nm)が散乱断面積の大きさを向上させることを解明し、光散乱の SiO_2 スペーサー層依存性を実証した⁽⁵¹⁾。一方、Li らは、電磁界シミュレーションだけでなく、太陽電池内の材料のキャリア輸送など、現実的な仮定を考慮することが望ましいと主張している。彼らは、FEM によるシミュレーションにおいて、電子と正孔の 3 次元的なキャリア輸送を考慮することで、キャリア移動度の低い材料を用いたデバイスであっても、太陽電池の性能を予測できることを明らかにした⁽⁵²⁾。

1.2.3. 光散乱体の太陽電池への組み込み

前項までの太陽電池では金属 NPs を太陽電池表面に配置していたが、それらの光散乱体を太陽電池に埋め込むものについても研究が行われている。Lee らは、OSC に埋め込む光散乱体として用いる AgNPs の適切なサイズを、poly[N-9-hepta-decanyl-2,7-carbazolealt-5,5-(4,7-di-2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole)] (PCDTBT):[6,6]-phenyl C₇₁-butyric acid methyl ester (PC₇₀BM)に基づいて報告している^(53,54)。様々なサイズの AgNPs(直径 13, 40, 67, 94 nm)を PEDOT:PSS の HTL に分散させ、光電流の応答を比較した。その結果、 V_{oc} (0.89V)と FF (0.66)は AgNPs を含まないセル(V_{oc} :0.89 V, FF :0.64)と比べて変化しなかったが、 J_{sc} と PCE は特に AgNPs のサイズが 67 nm の場合に、それぞれ J_{sc} :11.22 mAcm⁻², PCE :6.4%から J_{sc} :12.67 mAcm⁻², PCE:7.6%に向上した。これは AgNPs を HTL 中に分散させたことにより、セル表面に担持させた AgNPs と比較して、全散乱に対する前方散乱の比率が最も高くなるサイズが変化したためである。また、サイズが大きくなると全消光における散乱比が大きくなるが、OSC に AgNPs を埋め込む場合には、68~80 nm のサイズが適切であることを数値シミュレーションによって明らかにした。

AuNPs の LSPR 波長を近赤外波長域に調整して Si 太陽電池を強化するため、AuNPs を SiO₂ で覆うことが提案され、プラズモニックコアシェル AuNPs と定義された⁽⁵⁵⁾。このプラズモニックコアシェル AuNPs は CH₃NH₃PbI₃ ペロブスカイト太陽電池にも埋め込んで用いられた(Figure1.6)⁽⁵⁵⁾。コアシェル型金ナノロッドの透過型電子顕微鏡(TEM)像を Figure1.6(b)に示す。Au ナノロッドのアスペクト比は 3、SiO₂ の厚さは約 15 nm である。エタノール溶液に分散させたコアシェル型金ナノロッドの吸収スペクトルを Figure1.6(c)に示す。縦方向と横方向のプラズモンモードに由来する 2 つの明瞭なピークが、それぞれ 735 nm と 520 nm にはっきりと示されている。Figure1.6(d)は、ペロブスカイト層の内部に埋め込まれたコアシェル型の金ナノロッドと密充型の TiO₂ ナノスフィア(平均直径≒22 nm)クラスターの FDTD 計算による散乱断面積 C_{sca} 値を示している。CH₃NH₃PbI₃ のバンドエッジ付近での強い光散乱の増強が吸収性能を向上させている可能性がある。Figure1.6(e)に、コアシェル型金ナノロッドを用いた場合と用いない場合の吸収スペクトルを示す。ブロードな LSPR に対応する幅広い波長域での吸収増強が観察されている。特に、バンドエッジ付近では、縦方向のプラズモンモードに起因する波長約 800 nm の吸収増強が見られた。

Figure1.6(f)に示すように、バンドエッジの波長では明確な増強は見られないものの、EQE 値も幅広い波長領域で増強された。 V_{oc} (0.93 V から 0.95 V)や FF (0.67(変化なし))はそれほど変化しなかったものの、広波長域での吸収増強により J_{sc} は 13.5% (20.0 mAcm⁻² から 22.7 mAcm⁻²)、PCE では 16.1% (12.4%から 14.4%)の改善が見られた。重要なのは、コアシェル型の金ナノロッドからの光散乱による増強メカニズムが説明されていることである。しかし、この研究では、プラズモニックナノ構造が太陽電池の活性層に直接埋め込まれていたため、1.3 節で述べる近接場増強効果も PCE 増強のメカニズムと考えることができる。

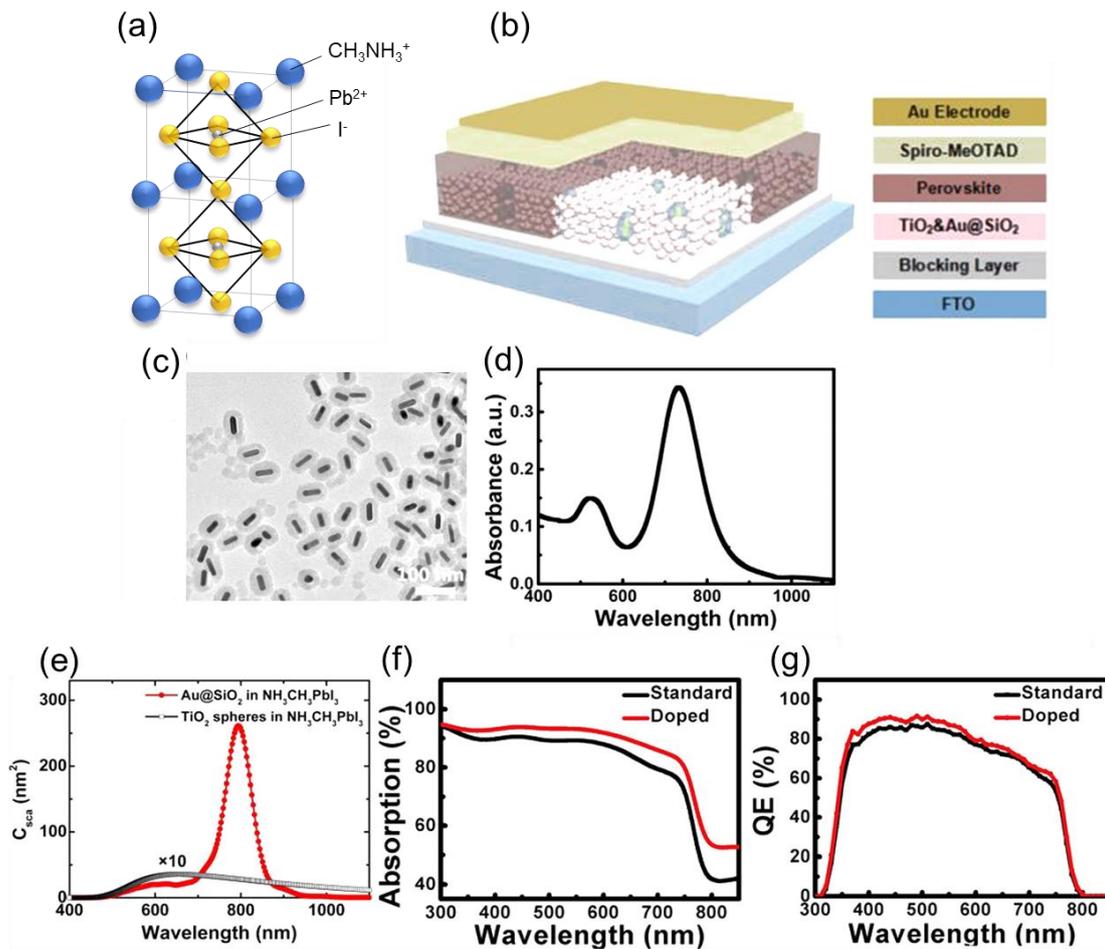


Figure 1.6 (a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 構造の模式図. (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト活性層にコアシェル型金ナノロッドを埋め込んだペロブスカイト太陽電池の模式図. (c) コアシェル金ナノロッドの TEM 像. (d) エタノール溶液に分散させたコアシェル金ナノロッドの吸光度スペクトル. (e) FDTD 法で計算された、ペロブスカイト層内に埋め込まれたコアシェル Au ナノロッドと密充填型 TiO_2 ナノスフィアクラスターの散乱断面積 C_{sca} 値. (f) セル内にコアシェル型 Au ナノロッドがある場合とない場合の吸光度スペクトル. (g) コアシェル型金ナノロッドを使用した場合と使用しない場合の EQE の作用スペクトル. ⁽⁵⁵⁾

1.3. 近接場増強を利用したプラズモニック太陽電池

前述したように、プラズモン共鳴は伝導電子の集団振動により近接場が生成し、金属 NP の局所に電磁場の増強が生じる。表面プラズモンは、金属 NP 上の LSPR としてだけでなく、金属と誘電体の界面における表面プラズモンポラリトン(surface plasmon polariton, SPP)としても存在する。近接場から太陽電池材料へのエネルギー伝達を改善することは、太陽電池の効率を高めるためのアプローチである。この原理は、プラズモンの近接場から太陽電池の活性層(または光吸収層)へのエネルギー伝達に基づいており、吸収効率が向上し、励起確率や光電流の増加による、いわゆる近接場強化型の太陽電池となる。

近接場強化型太陽電池は、吸収断面積の小さい活性層の吸収量を増やしたり、活性層の厚さを減らしたり、セルの重量やコストを減らすことができる利点がある。一方、プラズモン共鳴と吸収波長が重ならない活性層は、近接場では励起することができない。

近接場増強型プラズモニック太陽電池は、OSC を用いて研究されることが多いが、これは OSC の製造プロセスが容易であり、近接場増強の効果を系統的に調べることができるためである。基本的には近接場のエネルギーは pn 接合太陽電池、量子ドット型太陽電池(quantum dot solar cell, QDSC)、色素増感太陽電池(dye sensitized solar cell, DSSC)、ペロブスカイト太陽電池(perovskite solar cell, PSC)など、あらゆる太陽電池の活性層に伝達することができる。

近接場増強型プラズモニック太陽電池の研究が始まった当初は SPP の近接場増強を利用した太陽電池が多く報告されていた⁽⁵⁷⁻⁶⁰⁾が、最近の研究のほとんどは強力な近接場増強と作製性に長けた金属 NPs の LSPR を利用したものである。

1.3.1. 理論計算と光学特性

吸収効率の向上は、プラズモニック太陽電池におけるプラズモンの近接場増強の最も重要な用途の 1 つである。そのため、プラズモニック構造を最適化するための理論的・計算的研究が多く報告されており⁽⁶¹⁻⁶⁷⁾、近接場源は LSPR と SPP に分類される。

2009 年、Shen らは FEM を用いて、OSC の光吸収に対する LSPR を示す金属 NPs の影響を調べた⁽⁶⁸⁾。彼らは Figure1.7(a)に示すように、アルミニウムを正極、poly(3-exylthiophene):(6,6)-phenyl-C₆₁-butyric-acid-methyl ester (P3HT:PC₆₀BM)を活性層、AgNP を金属 NP、PEDOT:PSS を負極とする太陽電池の構造をモデル化した。彼らは、活性層での吸収増強の主な理由が、近接場の増強であることを発見した。活性層を前段、中段、後段の 3 つの副層に分けてみると、Figure1.7(b)に示すように、金属 NP が配置されている中段の副層でのみ吸収が増強されていることがわかる。さらに、この吸収増強は、Figure1.7(c)に示した電場増強に対応している。

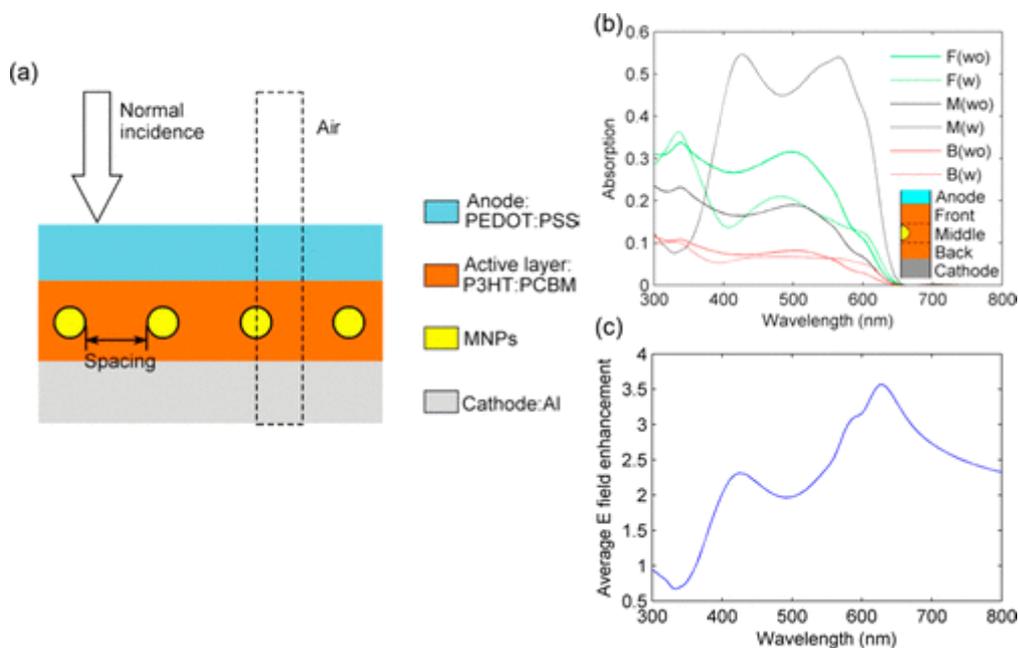


Figure 1.7 (a)金属 NPs を埋め込んだ太陽電池モデルの模式図. シミュレーションでは、線で囲まれた領域のみを使用. (b)前段(F), 中段(M), 後段(B)に金属 NPs がある場合とない場合の吸収スペクトル. (c)中段の副層の金属 NP の間隔が 8 nm の場合の平均的な電場増強のスペクトル. ⁽⁶⁸⁾

また、OSC だけでなく、様々な太陽電池における LSPR の近接場増強プロセスも研究されている。Yam らはシリコンナノワイヤーを用いた pn 接合型太陽電池の近傍における AgNPs の位置依存性をシミュレーションした⁽⁶⁹⁾。彼らのシミュレーションによると、電子-正孔対の多くが n-ドープ側に生成されるとそこで生じるキャリアがより効果的に電極に拡散するため、高い内部量子効率が得られることがわかった。また、Yang らは InGaN/GaN p-i-n 接合太陽電池の吸収層における AgNPs の効果をシミュレーションした⁽⁷⁰⁾。彼らは、埋め込まれた AgNPs の LSPR の発生とそれに伴う散乱により、InGaN 層に電場分布が生じ、吸収が増強されると結論づけている。Luque らは量子ドット層に AuNPs を用いた QDSC の実験結果を Mie 理論の計算を用いて解析した⁽⁷¹⁾。彼らは光電場の最も顕著な増強は、近接場増強を通じて AuNPs の近傍で局所的に発生すると結論付けた。Gu らは、ペロブスカイト型の薄い吸収体を用いた平面型 PSC の J_{sc} 値を AgNPs が向上させることを理論的に示した⁽⁷²⁾。彼らは、極薄 PSC の光吸収の向上には AgNPs の半径と表面被覆密度が重要な役割を果たすことを理論的に発見した。

また、SPP でも近接場での電磁場増強を示し、近接場のエネルギーは太陽電池の活性層に伝達される^(61, 62, 73)。SPP は、グレーティングモードまたは全反射減衰モードによって誘起される。全反射減衰モードは制御されたプリズムを必要とするため、太陽電池への応用には主にグレーティングモードが検討されている。照射光を取り込み吸収効率を高めるために、

HTL⁽⁵⁸⁾や活性層⁽⁵⁹⁾にグレーティング構造を組み込む方法や、グレーティング構造をバックリフレクターとして使用する方法⁽⁷⁰⁾などいくつかのアプローチが提案されており、Shen らは前面と背面の両方に複合型の Ag グレーティングを用いた OSC 構造のシミュレーションを行っている^(73, 74)。

Veronis らは、OSC の HTL に Ag グレーティング構造を配置した場合の吸収効率の向上について、周波数領域有限差分(Finite-difference Frequency-Domain, FDFD)シミュレーションを用いて系統的に検討した⁽⁶¹⁾。彼らは Figure1.8(a)に示すように、電子輸送層(electron transport layer, ETL)としてバソクプロイン(2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)、活性層のアクセプターとドナーとしてそれぞれ 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic bis-(benzimidazole (PTCBI)と銅フタロシアニン(Cu phthalocyanine, CuPc)、HTL として Ag グレーティングを組み込んだ PEDOT を用いた OSC をモデル化し、Transverse Magnetic(TM)偏光と Transverse Electric(TE)偏光の光を照射した際の吸収スペクトルを計算した(Figure1.8(b))。TM 偏光の光をセルに照射すると、有機層(PTCBI と CuPc)の吸収スペクトルは、有機層と Ag の界面に誘起された SPP により幅広い増強(450~850 nm)を示した。一方、Ag 領域の吸収スペクトルは、銀とガラスの界面に誘起された SPP により、430 nm に鋭いピークが見られた。TE 偏光した光をセルに照射すると、非常に薄い有機層が TE 導波モードをサポートせず、グレーティング構造が光の入射を妨げるため光吸収を抑制した。しかし TM の寄与が TE の影響よりもはるかに大きかったため、全体としては吸収が増強された。さらに著者らはグレーティングの幅、厚さ、周期性の関数として、吸収率の向上を系統的に調べた(Figure1.8(c)-(e))。その結果、Ag/有機層の SPP モードの波長域と活性層の高吸収波長域が最適に重なった条件で、最大の増強効果が得られた。さらに、吸収増強の入射角依存性についても調べた(Figure1.8(f))。有機層の吸収は、空気/ガラス界面での大きな反射の結果、大きな角度で急激に減少したが、吸収増強は弱い入射角依存性を示した。この結果は、広い入射角で広帯域の SPP モードが励起されることに由来する。

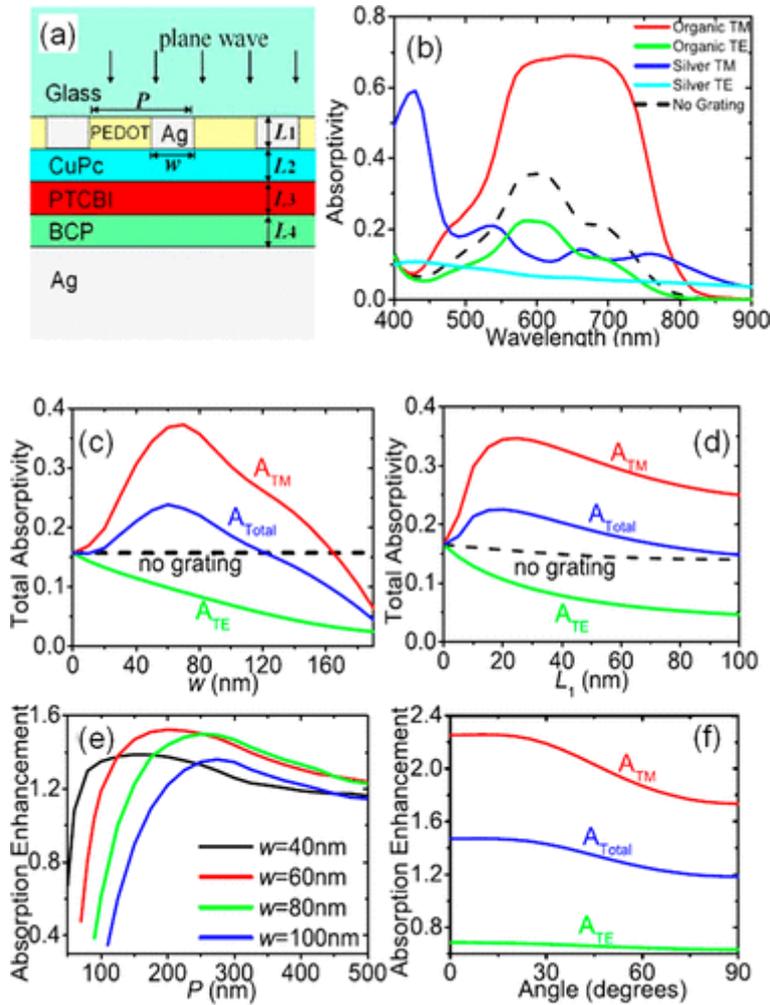


Figure 1.8 (a)周期的な Ag グレーティングを持つ薄膜の模式図. (b) 通常の入射光に対する太陽電池の有機層と Ag グレーティングの吸光度スペクトル. (c)格子幅および(d)格子厚(d)を関数としての吸収率. (e)吸光度の増強とグレーティング周期の関係 (f) 吸光度の増強と入射光角度の関係. A_{TM} , A_{TE} はそれぞれ

$$A_{TM} = \frac{\int_0^{\infty} a_{TM}(\lambda)S(\lambda)d\lambda}{\int_0^{\infty} S(\lambda)d\lambda}, A_{TE} = \frac{\int_0^{\infty} a_{TE}(\lambda)S(\lambda)d\lambda}{\int_0^{\infty} S(\lambda)d\lambda}$$

で表され, ここで $a_{TM}(\lambda)[a_{TE}(\lambda)]$ は TM-(TE-)偏光に対する有機層の吸収スペクトル, $S(\lambda)$ は太陽放射照度スペクトル, $A_{Total} = (A_{TM} + A_{TE})/2$ である. ⁽⁶¹⁾

2012年、Wangらは、OSCの計算とシミュレーションを行い、伝搬するバルクモードとSPPモードの共存を利用して、可視領域全体の電磁波を超吸収することを報告した⁽⁷⁵⁾。Figure1.9(a)に示すように、底面電極としてAg基板、p-i-n接合として吸収層、セルの透明な「窓」電極として電氣的に連続したナノスコピックに穿孔された金属膜(nanoscopically perforated metallic film, NPMF)、および干渉膜を配置した平面構成のOSCを計算のモデルとした。NPMFと吸収層はメタマテリアルの有効層を形成し、広い周波数領域の光を負に屈折させる。まず、モデル化した構造体の反射率を理論的に計算し、吸収を広げることに成功した。その結果、反射率を効率的に抑えるためには、NPMFと吸収層で構成される有効層内に、伝搬するバルクモードとSPPが共存していることが必要であることが示唆された。その後、理論を検証するために、NPMFとしてチェッカーボード構造を用いて、一連のコンピューターシミュレーションを行った(Figure1.9(b))。このシミュレーションには、高精度のFDTD法とFDFD法を用いた。Figure1.9(c)は、この最適化された構造の反射率のシミュレーション結果である。確かにa-Si吸収体の有効帯域(400~800 nm)全体にわたって、反射率の抑制効果が優れていた。Figure1.9(d)に示すように、セルの全吸光量とNPMFおよび基板における部分吸光量では、a-Si吸収体による吸光量が支配的であることを明確に示している。彼らは、シミュレーションされた吸光度と太陽光強度スペクトル(AM1.5)からEQEと J_{sc} の値を計算し、 $J_{sc} = 19.7 \text{ mAcm}^{-2}$ を得た。このシミュレーションにより、提案された構造のエネルギー変換効率は、実際には12%を超えるはずであることも示された。

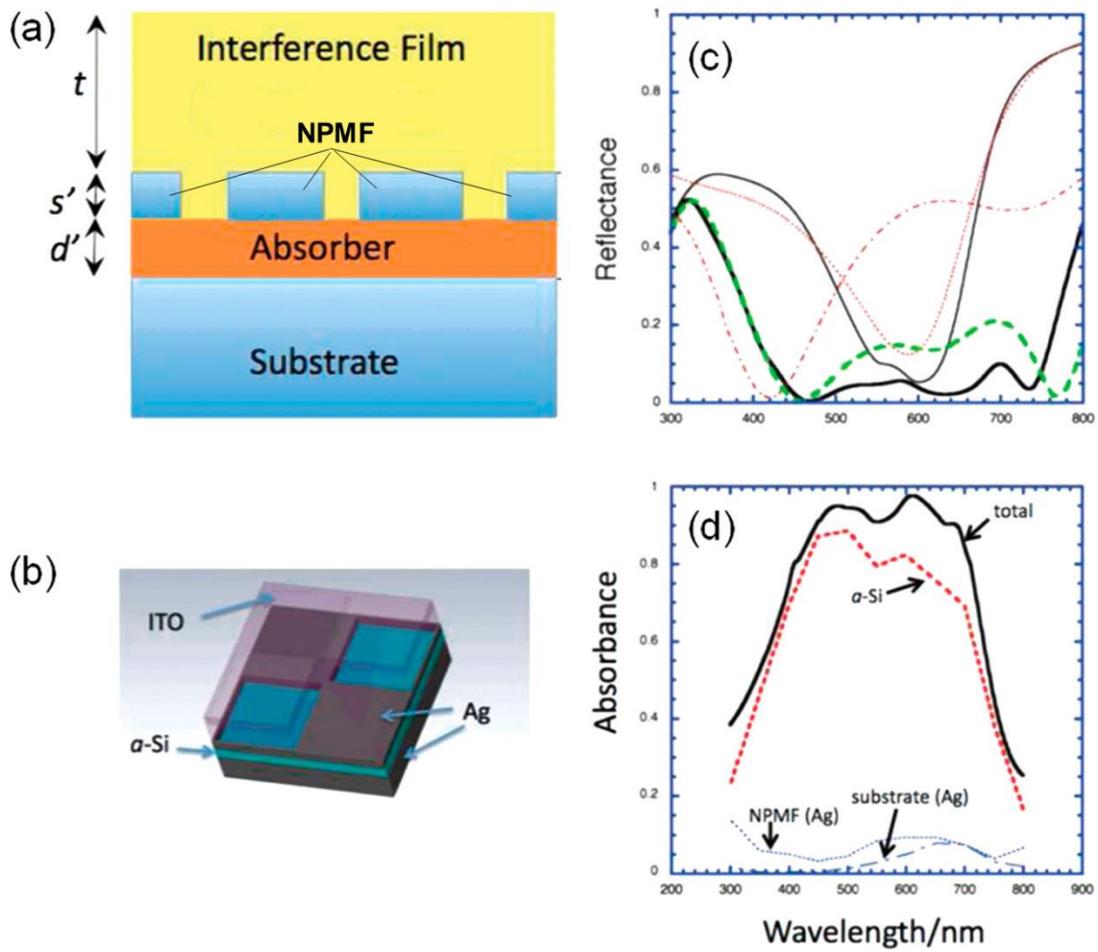


Figure 1.9 (a) 単純な平面構成で提案された高効率太陽電池構造の模式図. (b) 最適化されたチェッカーボード構造の超吸収体構造の面内ユニットセル. (c) R vs λ (黒太実線), 干渉膜無しの構造(細実線), NPMF 無し(破線-点線), 干渉膜と NPMF 無し(点線)の比較. (d) 構造体全体の吸光度と, 吸収体, Ag 基板, NPMF の部分吸光度. ⁽⁷⁵⁾

1.3.2. LSPR による増強

LSPR の近接場を利用してフォトダイオードの感度を向上させる研究はいくつかあるが^(73, 74)、光起電力を持つ近接場増強プラズモニック太陽電池に焦点を当てた研究も行われている。前述のように、近接場での増強は、活性層や吸収層を持つあらゆるタイプの太陽電池に適用できる。しかしエネルギーは近接場を介して伝達されるため、その有効範囲は限られている。Forrest らは Ag ナノクラスターを組み込んだ OSC を作製し、クラスターの形状とクラスター間の結合が、増強係数、電磁場の波長と有効距離にどのように影響するかを評価した⁽⁷⁸⁾。彼らの計算によると、Figure 1.10 に示すように、増強効果は 10 nm までの距離に及ぶことがわかった。

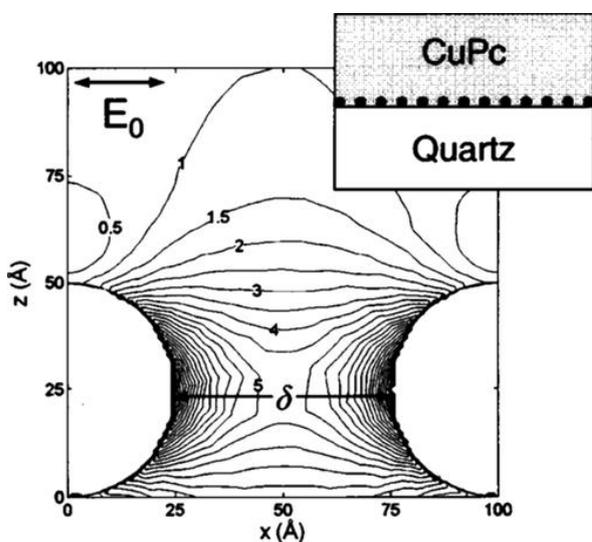


Figure 1.10 計算された電場増強を示す等高線図. AgNP は石英基板上に配置され、誘電体である CuPc に埋め込まれている. 挿入図は Ag クラスターで覆われた石英基板上の CuPc 膜を含むシミュレーションされた構造の模式図.⁽⁷⁸⁾

近接場を介したエネルギー伝達には有効距離の制限があるため、プラズモニックナノ構造は活性層の近傍に配置することが望ましい。例えば、OSC の場合、プラズモニックナノ構造は活性層に組み込まれるか⁽⁷⁹⁻⁸⁴⁾、活性層に隣接する HTL⁽⁸⁴⁻⁹¹⁾や ETL⁽⁹²⁾に配置される。さらに、電場分布や近接場の波長は、金属ナノ構造の材料や形状に強く依存する。LSPR を示す代表的な金属は、Au^(79, 80, 82, 84, 86-89, 93-95)、Ag^(78, 81, 85, 88, 89)、Cu⁽⁹⁰⁾、Al⁽⁸⁷⁾などがあり、Au は化学的に安定し、Ag は高い電場増強効果を示すため、Au と Ag が比較的によく使われている。

構造体の形状は、製造や取り扱いの容易さから球状の NP が最もポピュラーであるが、増強率を高めるために、ナノキューブ⁽⁸¹⁾やナノピラミッド(nano pyramid, NPY)⁽⁸⁷⁾などのユニークな構造が提案されている。また、横方向と縦方向のモードを利用するために、ナノロッド構造も用いられている⁽⁷⁹⁾。さらに、ナノメッシュ⁽⁸⁵⁾や Au の矢じり型ナノロッド⁽⁸⁴⁾など、よ

り複雑な構造も研究されている。

プラズモニックナノ構造の作製法としては、化学的還元法、^(79, 81, 84, 86, 88, 93, 96)半導体の励起による光還元法⁽⁹²⁾、電解析出法⁽⁸⁵⁾、熱蒸着法^(80, 90, 91)、ナノスフィア・リソグラフィ法^(87, 95)など、多くの方法が報告されており、所望の材料、形状、構成を実現するために、適切な手順が採用されている。例えば、RenらはFigure 1.11に示すように、直径の異なるポリスチレンビーズをテンプレートとした球体リソグラフィ法により、可視光から近赤外光に応答する AuNPYs を作製した⁽⁸⁷⁾。これらのポリスチレンビーズは互いに緊密に連携しており、先端やエッジが鋭利な NPY の優れたテンプレートとなり、プラズモン共鳴を効果的に高めることができた⁽⁹⁷⁾。ポリスチレンビーズへの Au 膜の蒸着とリフトオフプロセスを経て得られた AuNPYs は、均一なサイズと狭い分布を示し、プラズモニックな近接場の増強の均一な分布に寄与していた。

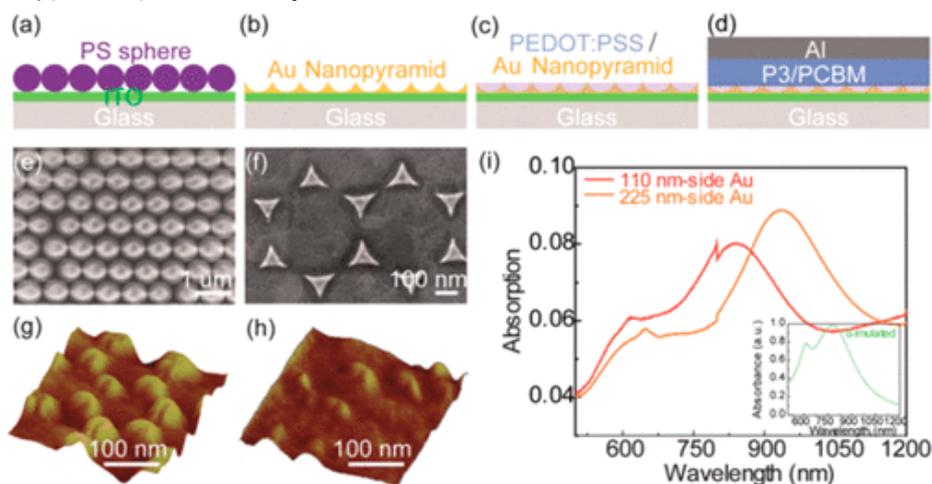


Figure 1.11 (a–d) AuNPYs と太陽電池の作製手順. (e, f) Au コーティング前の PS 球と、PS 除去後の AuNPY の SEM 画像. (g, h) PEDOT:PSS コーティング前とコーティング後の AuNPYs の AFM 像. (i) 辺の長さが 110 nm と 225 nm の AuNPY の吸収スペクトル. 挿入図は辺の長さが 110 nm の AuNPYs のシミュレーション・スペクトル.⁽⁸⁷⁾

1.3.2.1. 時間分解分光法

金属 NP を内包した OSC は、近接場増強による吸収や、散乱による光路長の増加に伴う吸収の増加などのプラズモン効果により、セル性能が向上することが報告されている。しかし、金属 NP を内包した OSC における基本的な光物性とキャリアダイナミクスを理解することは依然として重要である。この目的のため、時間分解分光法を用いることで、電荷の生成、再結合、および抽出のダイナミクスを調べることができる⁽⁹⁸⁻¹⁰⁴⁾。ここで、適用される時間分解分光法には、主に時間分解フォトルミネッセンス(Photoluminescence, PL)分光法と超高速過渡吸収分光法(transient absorption spectroscopy, TAS)があり、どちらもプラズモニック太陽電池に作用する増強メカニズムに関する物理的知見を得ることができる。

Chen らは、プラズモニック OSC の性能に対するプラズモニック効果の影響を PL 測定で調べた⁽¹⁰³⁾。彼らのデバイスでは、約 45 nm の AuNPs を HTL に混合した。彼らはまず、励起子生成速度の向上を LSPR 効果による P3HT の光吸収の増加と関連付け、定常 PL 測定で蛍光強度の大幅な増加が観測されたことを示した。これは、LSPR と光生成励起子の間の相互作用が、励起子の解離の度合いを高め、励起子の再結合レベルを低下させたことを示している。

Sum らは、OSC における単一の Ag ナノワイヤー(Ag nano wire, AgNW)からの LSPR 効果を解明するために、PL ダイナミクス測定だけでなく、超高速マイクロ TAS 技術を用いた (Figure 1.12)⁽¹⁰¹⁾。彼らのデバイスでは、AgNW は HTL(PEDOT:PSS)と活性層(P3HT:PCBM)の間に配置され、NW の約 1/2 がいずれかの層に埋め込まれていた。AgNW/P3HT サンプルの TAS 測定(Figure 1.12(b))では、AgNW の横方向の LSPR モードを 90°の偏光下で励起した場合、約 1150 nm での減衰プロファイル(一重項励起子の再結合)によって約 160 ps の短縮されたライフタイムが得られており、これは PL ライフタイムの傾向とも一致している。実際の AgNW OSC 膜(P3HT:PCBM)では、1150 nm での光誘起吸収(PIA)のダイナミクスから観察されるように、1 つの励起子の減衰は最初の 100 ps 以内にほぼ完了する(Figure 1.12(c))。一方、1000 nm でプローブされたダイナミクスから証明されるように、ポーラロンの減衰にはより長い寿命が見られる(Figure 1.12(d))。さらに彼らは、AgNW の存在は、励起子とキャリアの集団を増加させるが、電荷分離プロセスにはほとんど影響を与えないと主張した。

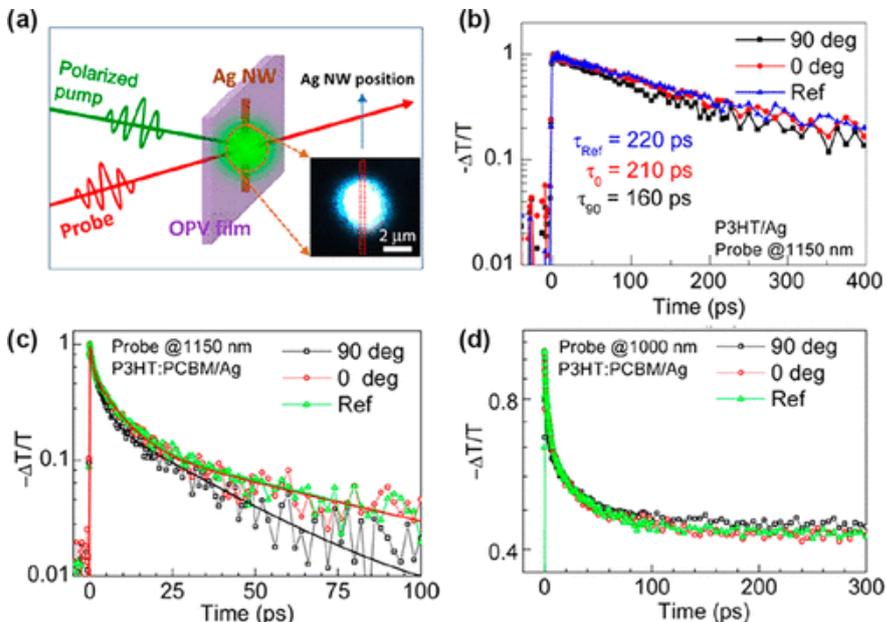


Figure 1.12 (a)マイクロ TAS 法の模式図。(b,c,d) 異なる偏光ポンプ励起に対しての一重項励起子の PIA 減衰ダイナミクス。(b)P3HT のみの膜をリファレンスとして、単一の Ag NW を含んだ膜を 1150 nm でモニターしたもの。(d)P3HT:PCBM 膜をリファレンスとして AgNW を含んだ膜を(c)1000 nm でモニターしたものと、(d)1000 nm でポーラロンをモニターしたもの。⁽¹⁰¹⁾

また、Sum らは、TAS と電気的特性を用いて、活性層に AgNPs を直接配合した別のプラズモニック OSC を調査した⁽¹⁰²⁾。その結果、励起子の発生が最初に増加したものの、発生したポーラロンの高いトラップ率により、フリーキャリアの数が制限されることがわかった。これらの結果は、活性層に AgNPs を直接組み込んだ場合のトラップによる再結合によるセル性能の低下をよく説明している。一方、Sun らは、Ag@oxide NPs を用いることで、トラップによる再結合を防ぐことができることを PL ダイナミック測定で明らかにした⁽⁹⁹⁾。さらに、彼らの超高速 TAS の結果から、Ag@oxide NPs を用いた場合、LSPR 効果により P3HT の吸収が増強され、光生成ポーラロンの寿命が長くなり、電荷分離に有利になることが明らかになった。

以上のように、時間分解分光法は、キャリアやポーラロンのダイナミクスを明らかにし、プラズモニック OSC の構造設計を最適化する能力を示した。また、時間分解分光法は、他の種類のプラズモニック太陽電池の研究にも非常に有効である。例えば、Snaith らは、超高速 TAS を用いて、プラズモニック DSSC のシステムにおいて、LSPR による光キャリア生成が、光吸収後の LSPR 減衰とよく競合することを明らかにした⁽⁹⁸⁾。言い換えれば、LSPR による電荷キャリアの光生成は、光励起された色素から半導体への電子移動が LSPR の位相緩和時間内に完了した場合にのみ起こる⁽³⁴⁾。Zamkov らは硫化鉛(PbS)プラズモニック半導体ナノ結晶太陽電池において PL ダイナミック測定を用い、吸収強化戦略として近接場エネルギー移動を利用することの実現性を示した⁽¹⁰⁰⁾。

1.3.2.2. 活性層内の金属ナノ構造

これまで述べてきたように、近接場増強型プラズモニック太陽電池の動作には、活性層または吸収層へのエネルギー移動が必要である。この点を実現するには、ETL や HTL ではなく活性層に金属ナノ構造を組み込むという直接的なアプローチを用いることができる⁽¹⁰⁵⁻¹⁰⁷⁾。

Choy らは、poly[2,7-(9,9-dioctylfluorene)-alt-2-((4-(diphenylamino)-phenyl)thiophen-2-yl)malononitrile] (PFSDCN) と PC₆₀BM のポリマーのブレンドを活性層とし、その中に AuNPs を組み込んだ OSC を作製した⁽¹⁰⁸⁾。Figure 1.13 は、活性層内の AuNP 近傍で発生する近接場効果によって吸収効率が向上していることを示している。吸収効率の向上は、AuNPs の濃度が高いほど大きくなっている。しかし、入射光-電流変換効率(incident photon-to-current efficiency, IPCE)は AuNPs の濃度が高いほど低下した。さらに、電子と正孔の移動度を評価したところ、OSC は正孔の移動によって駆動されていることが示唆された。正孔の移動度は、AuNPs の低濃度領域で増加し、AuNPs の濃度が 2wt% で最大($1.26 \times 10^{-4} \sim 4.25 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)となり、AuNPs の濃度が 2wt % を超えると正孔移動度は低下した。Choy らは、低濃度領域での移動度上昇は、金属 NP の添加により発生した正孔のホッピングサイトに由来すると説明している⁽¹⁰⁹⁾。

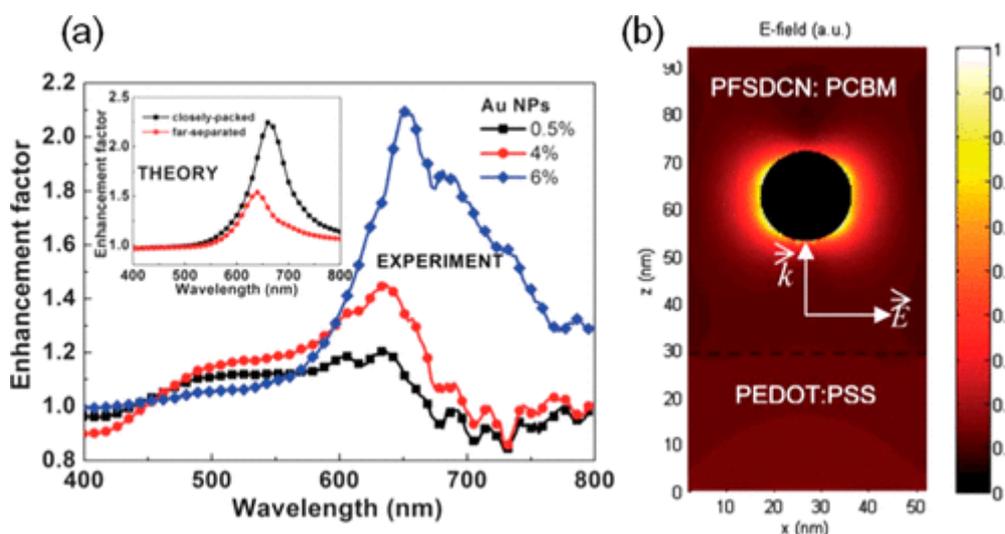


Figure 1.13 (a) 異なる量の AuNPs を用いた活性層の実験及び理論上の吸光度増強係数.
 (b) 活性層内の AuNP 周辺の理論的な近接場分布.⁽¹⁰⁸⁾

Xue らは、活性層に AgNPs を用いた OSC のキャリアダイナミクスを調べ、AgNP ネットワークの末端がキャリアの再結合を増加させると結論づけている⁽¹⁰⁵⁾。Kim らは、活性層に Au コア、Ag シェル NP を含む OSC を作製した⁽¹⁰⁷⁾。Stratakis らは、NP の配位子コーティングが近接場増強型 OSC の性能に及ぼす役割について報告している⁽¹¹¹⁾。金属ナノ構造は、PSC⁽¹¹²⁾や CdS/CIGS⁽¹¹³⁾の吸収層にも組み込まれ、吸収と光電流を向上させている。

活性層の HTL 側に配置されたプラズモニック構造については、正孔の移動度や寿命が電子のそれよりも小さくなることで変換効率が向上することが報告されている⁽¹¹⁴⁻¹¹⁸⁾。Misawa らは、PSC の HTL と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト層の界面に Au ナノアイランド(Au nano islands, Au NIs)を形成することに成功し、HTL 近傍のペロブスカイトの励起確率を高めることで EQE の向上を見出した⁽¹¹⁸⁾。NIs 形成後、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト層と ETL として PC_{70}BM を蒸着し、近接場増強型 PSC を作製した。Au NIs が存在しない場合と存在する場合の、短波長および長波長における平面型 PSC を介したフリーキャリア(電子および正孔)の運動のメカニズムを、Figure1.14(a), (b)に模式的に示す。入射光を HTL 側からペロブスカイト層に照射した場合、ペロブスカイトの吸収断面積は長波長ほど小さくなるため、長波長の光はペロブスカイト層をより深く透過する。このような場合、励起された正孔が HTL に到達するためには、より長い距離を移動しなければならない。そのため、再結合が起りやすく、長波長域では短波長域に比べて光電流や EQE が小さくなってしまう。また、長波長の光は LSPR により NiO/ペロブスカイト界面付近に局在することができ、界面付近のペロブスカイトに光が吸収される。その結果、Au NIs を用いた素子の EQE は、Au NIs を用いていない素子に比べて、可視波長域全体で着実に向上する(Figure1.14(c), (d))。また、Misawa らは、プラズモニックナノ構造のキャリア密度が光学的に変化することで発生する静電ポテンシャルが EQE の向上に寄与していると述べている⁽¹¹⁹⁾。

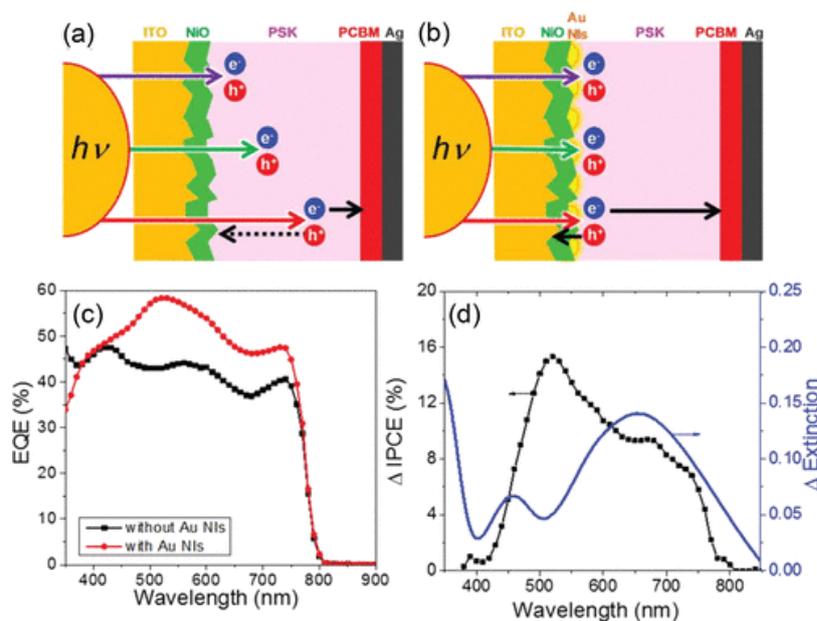


Figure 1.14 AuNIs が(a)無い場合と, (b)有る場合の短波長と長波長におけるフリーキャリア経路の推測されるメカニズムの模式図. (c) AuNIs がの有無場合の ITO/ NiO/ perovskite/ PC₇₀BM/Ag の EQE スペクトル. (d) PSC の Δ IPCE 作用スペクトルと AuNIs が有る場合と無い場合の Δ extinction の比較.⁽¹¹⁸⁾

1.3.2.3. 電子輸送層上の金属ナノ構造

活性層の内部に直接ではなく、ETL にプラズモニックナノ構造を搭載することで、太陽電池の特性を向上させようとする試みがいくつかある^(120,121)。ナノ構造は、ETL と活性層の界面に配置するか、ETL の内部に配置する。後者の場合、金属 NP を活性層に直接付着させることによるキャリアの再結合などの欠点を軽減することができる。また、空間を介した LSPR の近接場エネルギーにより、吸収効率や光電流発生効率が向上する。

Jan らは PSC の ETL として TiO₂ NWs に AuNPs を担持した⁽¹²²⁾。彼らは AgNPs がペロブスカイトの吸収効率を高め、励起子-プラズモン結合によってペロブスカイトの励起子結合エネルギーの低下を助けることを発見した⁽¹²³⁾。Kim らは OSC の ETL として、ホウ素(B)または窒素(N)ドープのカーボンナノチューブ上に AuNPs を担持した⁽¹²⁴⁾。彼らは AuNPs が ETL 上で近接場増強源としてだけでなく、電荷キャリア発生源としても働くことを示唆した。また、Chander らは ETL 上に AuNPs を担持することで、固体型 DSSC の吸収効率、IPCE、 J_{sc} の向上(8.21 mAcm⁻² から 10.20 mAcm⁻²)に成功した⁽¹²⁵⁾。

Xiao らは、CH₃NH₃PbI₃ の PSC の ETL として、メソポーラス TiO₂ 上に Au-Ag 合金のポップコーン型 NPs を導入した(Figure1.15(a), (b))⁽¹²⁶⁾。Figure1.15(c)に示すように、ポップコーン型 NPs の存在により PSC の IPCE はペロブスカイトの全吸収領域(300~800nm)で増強した。また、ポップコーン NP による波長 370~800nm の広帯域の光吸収が確認された。定常

状態および時間分解 PL 分光法の結果から、ポップコーン型 NPs を介した LSPR によって誘起された TiO₂/ペロブスカイト界面でのより速い電荷移動が、変換効率の向上に寄与していることがわかった。1.3.2.2 項の議論を踏まえると、正孔と電子の移動度差の観点から、励起位置は負極に近い方が好ましいとされる。

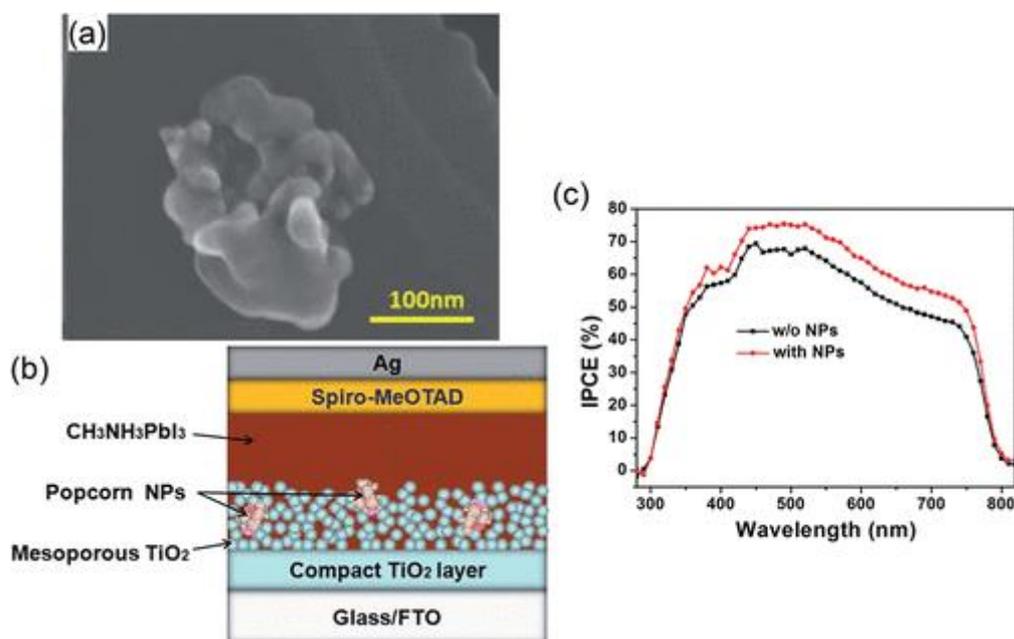


Figure 1.15 (a) ポップコーン型 NP の TEM 像. (b) メソポーラス TiO₂ の枠組にポップコーン NPs を埋め込んだ PSC の模式図. (c) ポップコーン NPs が有る場合と無い場合の IPCE 作用スペクトル. ⁽¹²⁶⁾

1.3.2.4. 正孔輸送層上の金属ナノ構造

もう一つのアプローチは、HTL 上に金属ナノ構造を担持することである⁽¹²⁷⁻¹²⁹⁾。ナノ構造は LSPR を示すため、活性層の形態や構造を変えることなく、近接場エネルギーを活性層に伝達することができる⁽¹³⁰⁾。また、ナノ構造の位置と活性層の励起位置を離すことができるため、金属ナノ構造による励起子の消光を防ぐことができる^(131, 132)。

Shen らは、HTL として AuNPs を含む WO₃ を用いて OSC を作製した⁽¹³³⁾。AuNPs は、デバイスの抵抗を劇的に減少させ、その結果 J_{sc} を 7.87 mAcm⁻² から 11.06 mAcm⁻² まで増加させた(Figure1.16)。AuNPs を用いた素子は近接場増強による高吸収だけでなく、導電性の向上による低抵抗も達成している。Su らも金属ナノ構造がデバイスの抵抗に与える影響を報告している⁽¹³²⁾。

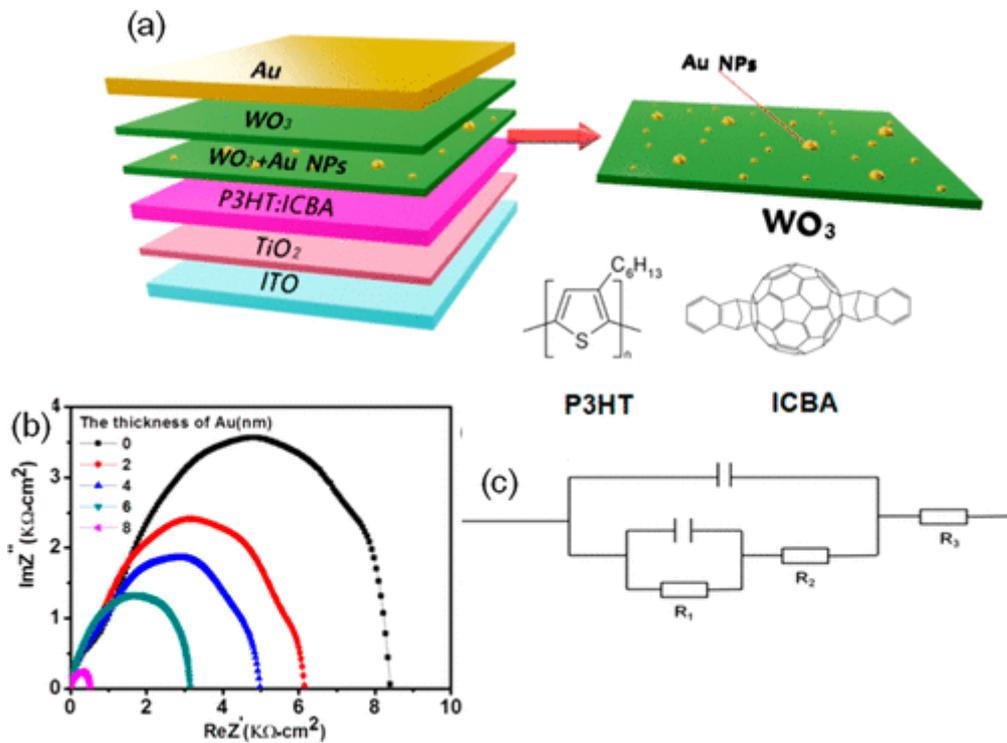


Figure 1.16 (a) WO₃層に AuNPs を熱蒸着した PSC のデバイス構造と, P3HT と ICBA の化学構造. (b) AuNPs の厚さを変えた素子の複素インピーダンススペクトル. (c) 等価回路のフィッティングモデル. (b)の半円の直径は, 再結合抵抗(R₁), バルク抵抗(R₂), 直列抵抗(R₃)を含むデバイスの抵抗に関連している.⁽¹³²⁾

また、Shen らは、HTL に金属ナノ構造を担持させることで、HTL の見かけのフェルミ準位が変化することを報告している⁽¹³⁴⁾。Chen らは、OSC における AuNPs を含む HTL の安定性について報告している⁽¹³⁵⁾。彼らは、HTL として MoO₃ を選択し、Figure 1.17(a)-(c)に示すように、近接場増強による吸収および IPCE の向上に成功した。Figure 1.17(d)は、HTL として MoO₃ と PEDOT:PSS を用いたセルの長期安定性を示している。PEDOT:PSS デバイスは、有機材料の酸性および吸湿性の性質のため、急速に劣化している⁽¹³⁶⁾一方で、MoO₃ デバイスは、AuNPs の存在下でも、はるかに高い安定性を示している。これらの例は、金属ナノ構造が近接場効果の源としてだけでなく、化学的・電気的特性を持つ材料として、太陽電池に大きな影響を与えていることを示唆している。したがって、材料科学の観点からの体系的な研究も必要である。

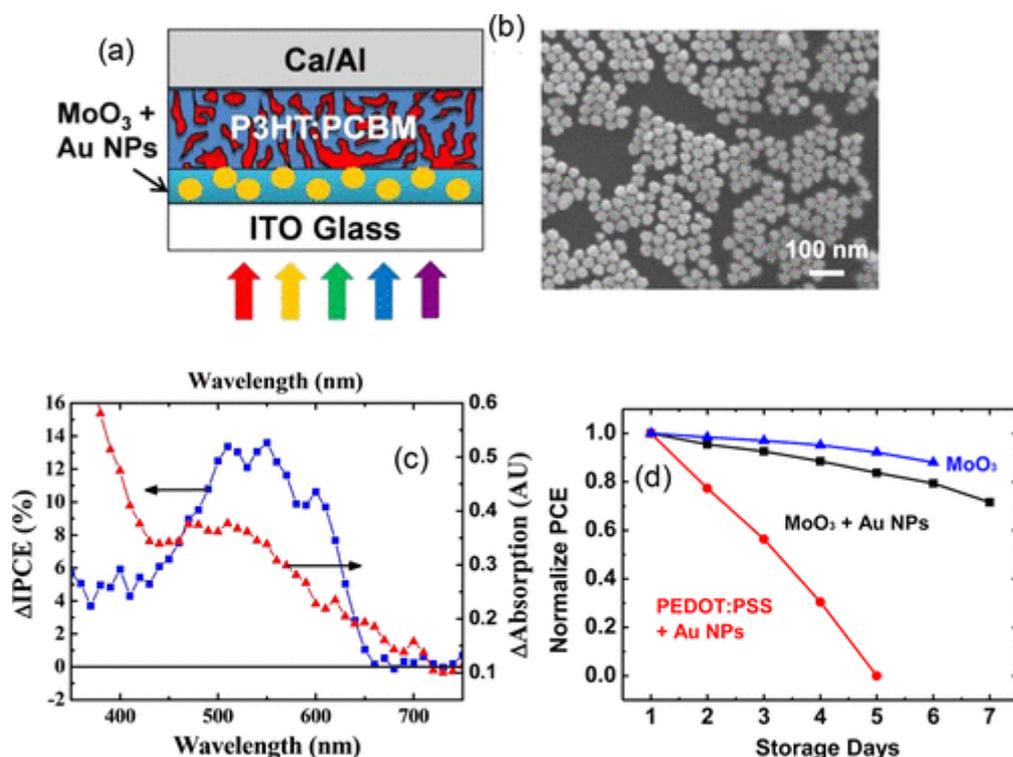


Figure 1.17 (a) OSC のデバイス構造. (b) AuNPs の SEM 像. 平均粒径は 40 ± 5 nm. (c) HTL に AuNPs を 10% 添加した場合に増加した Δ IPCE, および AuNPs の吸収スペクトル. (d) PEDOT:PSS または MoO₃ の HTL で作製したデバイスの正規化した PCE と時間との関係. 両タイプの HTL に AuNPs が組み込まれている. ⁽¹³⁶⁾

1.3.3. 散乱と近接場の強化

これまで述べてきたように、散乱と近接場増強は、プラズモニック太陽電池の光吸収の向上、ひいては PCE 効率の向上をもたらす 2 つの主なメカニズムであり、これらについては個別に解説してきた。しかし、実際のプラズモニック太陽電池の多くでは、散乱と近接場増強の効果をそれぞれ単独で実施するのではなく、両方を利用することができる。また、これら 2 つの効果の相互作用や最適化も大きな研究対象となっている⁽¹³⁷⁻¹⁵⁰⁾。

散乱特性と近接場増強特性の両方は、金属 NP のサイズと形状に大きく依存するため、NP のサイズと形状を最適化することで、プラズモニック太陽電池における散乱効果と近接場増強効果のバランスをとり、セルの性能を向上させることができると考えられている。Chi らは異なるサイズ(16, 25, 41, 72 nm)の AuNPs を薄いバッファ層に配置した OSC の性能を比較した⁽¹⁴⁷⁾。41 nm の AuNPs を配置した太陽電池が最大 PCE 7.98% と最高の性能を示したが、これは部分的に散乱と LSPR 効果(近接場増強)の両方による構造体の吸収が最適化されたことによると考えられる。Park らは、FEM シミュレーションを用いた理論解析により、OSC における球状プラズモニック NPs の幾何学的な調整を最適化し、散乱と近接場増強の

両方からの寄与を含むプラズモニック効果を十分に発揮させた⁽¹³⁹⁾。球状と楕円体状の AgNPs を比較した結果、最適化された楕円体状の NP の長軸が活性層と平行になるように薄い活性層に埋め込まれた場合、光吸収を約 60%、PCE を約 20% 劇的に向上することがわかった。この性能向上は、極薄の活性層への散乱が強化されたことと、強い光吸収の近接場の体積が増加したことによると考えられている。Chou らは、立方体、菱形十二面体、端と角を切り落とした八面体、三角板など、様々な形状の AuNPs を組み込んだプラズモニック OSC の形状依存性についても報告している⁽¹⁴⁴⁾。異なる AuNPs を用いたデバイスの光学特性と光起電力特性を慎重に比較した結果、角が多く、適切な断面サイズの AuNP は、活性層において近接場のカップリングと遠距離場の散乱を誘発し、光捕集をより大きく向上すると結論づけた。

Ju らは、干渉リソグラフィを用いて AgNPs アレイを作製し、高性能なプラズモニック OSC を開発した⁽¹³⁸⁾。Figure1.18(a)は、PEDOT:PSS の HTL の内部に AgNPs を配置したプラズモニック OSC の模式図である。この OSC の $J-V$ を AM1.5 の照明下で測定したところ、91 nm の AgNPs を用いたデバイスが最も優れた性能を示し、 V_{oc} は 0.73 V、 J_{sc} は 23.26 mAcm^{-2} 、 FF は 0.61、PCE は 10.11%であった。この性能は主に LSPR バンドと活性層の吸収バンドの最適なマッチングによるものである。Figure1. 1(b)に見られるように、EQE が向上する 460nm から 730nm の広帯域領域は、消光スペクトルの同じバンド領域に対応しており、光散乱効果と LSPR 効果による近接場の増強の両方が、電流密度を高めると考えられた。光散乱因子の役割は、積分球システムを用いて測定した散乱スペクトルが AgNPs を含む活性層の吸収スペクトルと一致したことで確認された。一方、FDTD シミュレーションによって近接場の増強メカニズムも確認された。計算された電場強度の分布から、AgNPs 周辺に強い電場増強が発生し散乱していることがわかった(Figure1. 18(c))。Figure1. 18(d)に示す光吸収密度プロファイルでは、AgNPs を含まないデバイスに比べて活性層でより強い吸収が見られる。

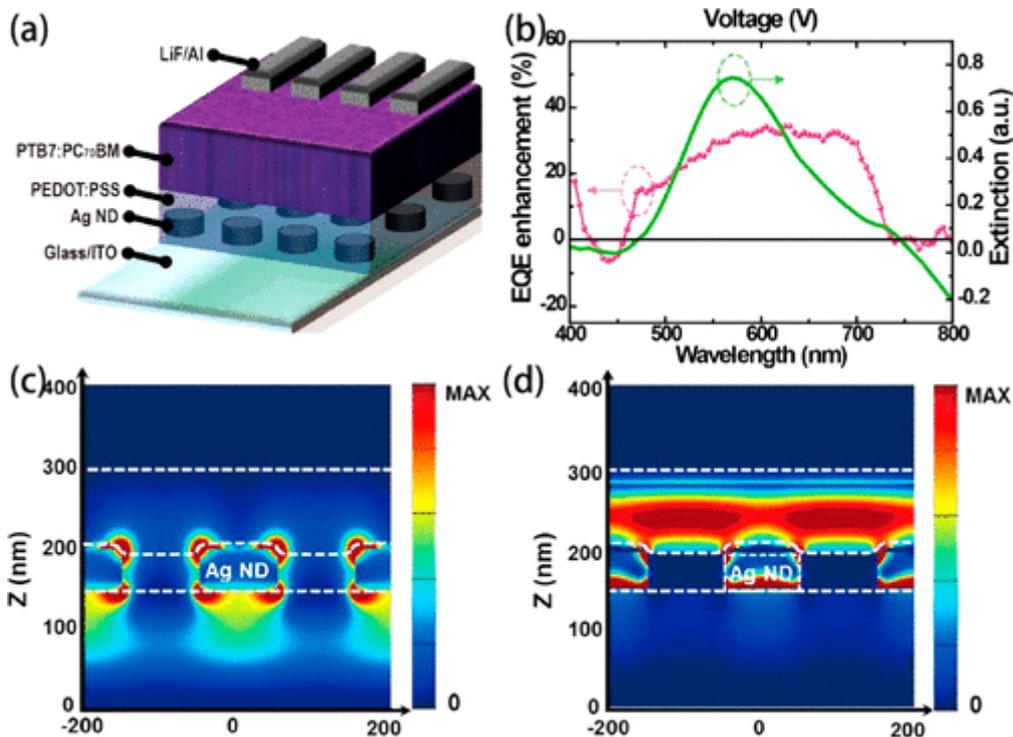


Figure 1.18 (a) Ag NPs を用いた OSC の模式図. (b) Ag NPs が無い場合と 91 nm の Ag NPs がある場合の OSC の EQE スペクトル. 共鳴波長 573 nm における Ag NPs 周辺の OSC の(c) 電界強度分布と, (d) 吸収密度プロファイルの計算結果.⁽¹³⁸⁾

また、いくつかのデュアルプラズモニックシステムが提案されており、光吸収の増強を示すことが実証されている^(141, 147, 151)。この場合、各プラズモニックシステムの増強メカニズムは、散乱効果または近接場増強効果のいずれかとして観察される可能性がある。2つのプラズモニックシステムを組み合わせることで、セル全体の性能が向上するはずである。例えば、Weiらは、Figure1.19(a)に模式的に示すように、OSCに2種類のプラズモニックナノ構造を組み込んだことを報告している⁽¹⁴⁷⁾。1つは、PEDOT:PSSのHTLに埋め込まれた50nmのAuNPs、もう1つは、P3HT:PC₆₁BMの活性層に蒸着された5.3nmのAuナノドット(ND)である。彼らはP3HT:PC₆₁BMをそのまま用いたもの、5.3nmのAuNDsのみを用いたもの、50nmAuNPsと5.3nmAuNDsの両方を用いたもの、の3つのデバイスについて、吸収スペクトルと光起電力性能を測定し比較した。Figure1.19(b)に示した外部量子効果作用スペクトルでは、プラズモニックナノ構造を組み合わせるほどEQEの値が増加しており、吸収量にも同様の傾向が見られた。彼らは、5.3nmのAuNDsはその近接場効果によってデバイスの光吸収に貢献する一方、50nmと大きなAuNPからの散乱が活性層内の光路をさらに増やし、光吸収とデバイスの光起電力性能を向上させたと結論づけた。原理的には異なるサイズの金属NPを組み込むことで、増強波長範囲を広げることも可能であるが、この問題は彼らの研究では議論されていない。

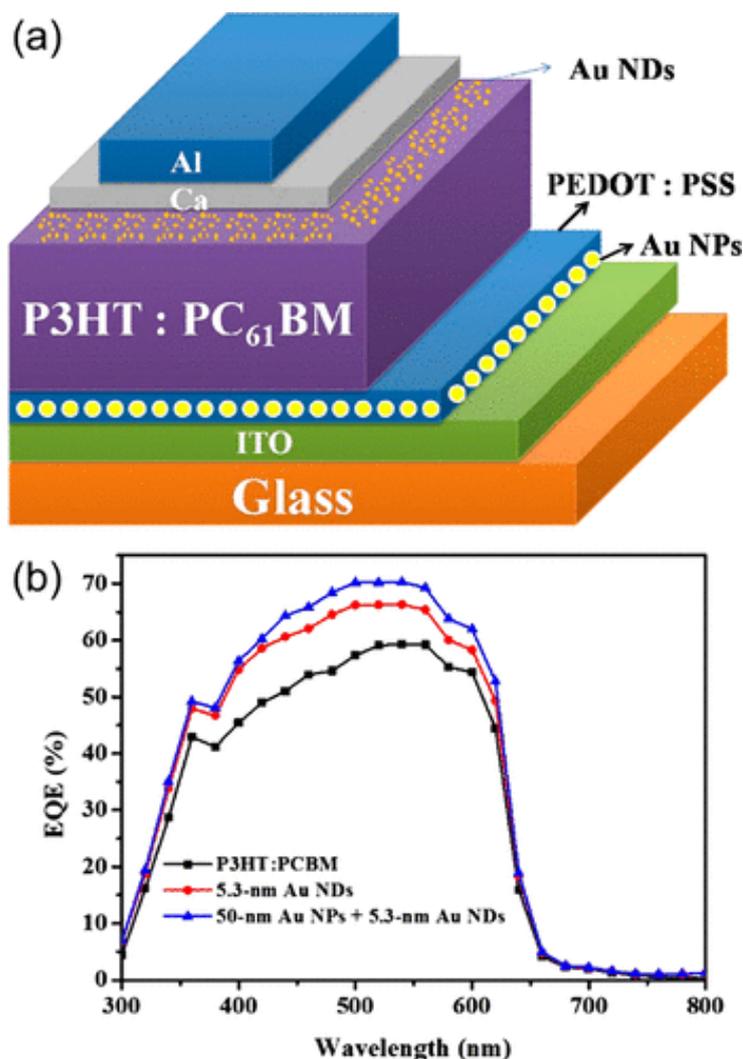


Figure 1.19 (a) 50 nm の AuNPs と 5.3 nm の AuNDs の両方を組み込んだデュアルプラズモニック構造デバイスの模式図. (b) デュアルデバイス, AuNDs のみのデバイス, Au ナノ構造を持たないデバイスの EQE 曲線.⁽¹⁴⁷⁾

Kymakis らは、キャッピングされていない Au と Al の NPs を活性層に組み込んだ、OSC のための異なるデュアルプラズモニックシステムを実証した⁽¹⁴¹⁾。このシステムでは、Au と Al の NPs はともに球状であったが、サイズの範囲が異なっていた。AuNPs は 1.5~20 nm、平均約 10 nm であり、AlNPs は 10~70 nm、平均約 30 nm であった。その結果、両種の NPs を含む OSC は、NPs を含まない OSC や単一種の NPs を含む OSC に比べて、吸収増強効果と光起電力性能のどちらにも優れていることがわかった。特に、デュアル NPs を用いた場合の PCE 効率は 6.12%に達し、NPs を含まない場合に比べて約 15%向上していた。この効率向上は、比較的小さな AuNP による LSPR 誘起の近接場増強と、比較的大きな Al NP による散乱効果の相乗効果による吸収の向上によるものと考えられる。

1.4. プラズモンによる電荷分離

プラズモン誘起電荷移動は、プラズモンエネルギー変換の 1 つのメカニズムとして研究されている^(38, 152)。プラズモニック金属ナノ構造が TiO_2 、 ZnO 、 SrTiO_3 などの半導体材料と密接に接触している場合、LSPR によって励起されたバンド内及びバンド間遷移の電子が金属 NP と半導体の間のショットキー障壁を越える、またはトンネリングにより、プラズモニック金属ナノ構造から半導体の伝導帯に直接注入される。このアプローチの魅力の一つは、プラズモニック金属ナノ構造から放出された電子のエネルギーを利用することで、半導体バンドギャップのエネルギー吸収端を励起することなく半導体伝導帯に電子注入できることである。この発見により、ショットキー障壁を越えて射出された電子を検出できる光検出器⁽¹⁵³⁻¹⁵⁸⁾や、可視光エネルギーを利用した光電気化学的な水分解システムなどが広く開発されている^(28, 29, 159, 160)。

高効率のプラズモニック固体太陽電池を実現するための課題は、励起電子を効率的に電荷分離することにある。そのため、プラズモン誘起電荷移動を利用したプラズモニック固体太陽電池を実現するためには、OSC で広く採用されている電子/正孔の再結合を抑制し、効率的な電荷分離を可能にする HTL が必要となる。プラズモン誘起電荷分離を利用したプラズモニック固体太陽電池の典型的なエネルギーバンド図を Figure 1. 20 に示す。プラズモニック固体太陽電池の動作原理は、金属 NP を光子増感剤として用いた DSSC の動作原理と類似している。HTL が固体太陽電池に採用されるためには、一定の要件を満たす必要がある。(1) 活性層となるプラズモン金属ナノ構造が光エネルギーを吸収するために HTL は可視波長に対して透明であること、(2) HTL の価電子帯(または最高被占軌道、HOMO)の上端が光増感材料の価電子帯(または HOMO)レベルよりも卑な電位に位置すること、(3) HTL の正孔移動度は、再結合が起こる前に正孔を取り出すのに十分な大きさであること。

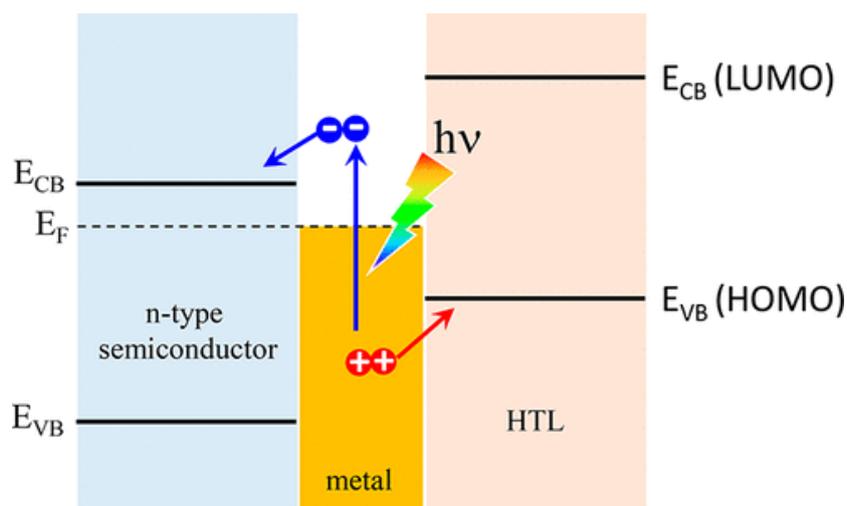


Figure 1.20 n 型半導体/HTL の界面におけるプラズモン誘起電荷分離のエネルギーバンド図.

現在までに、最も一般的に使用されている HTL は、PEDOT:PSS や Spiro-OMeTAD (2,2',7,7-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine) 9,9'-spirobifluorene)などの有機ポリマーや、CoO、CuO、MoO₃、V₂O₅、WO₃などの無機の p 型半導体である。プラズモニック固体太陽電池における電荷分離の詳細な実験的研究はかなり限られているが、本節ではこれまでの有機および無機 HTL を用いたプラズモン誘起電荷移動によるプラズモニック固体太陽電池について得られた主な知見を簡単に述べる。

1.4.1. 有機 HTL を利用したプラズモン誘起電荷分離

有機 HTL は広い範囲で使用でき、溶液プロセスが可能で、電子特性を設計できるというユニークな利点があるため、DSSC と PSC の両方に広く利用されている。Spiro-OMeTAD は、1998 年に LED 用の HTL 材料として考案されたが、現在でも固体型 DSSC 用の HTL 材料として最も研究されている。Grätzel らは固体 PSC の HTL として Spiro-OMeTAD を採用し、9.7%の PCE を達成した⁽¹⁶¹⁾。Bach らは HTL に Spiro-OMeTAD を用いて、TiO₂/金属 NPs/Spiro-OMeTAD 構造からなる固体プラズモニック太陽電池を報告した⁽¹⁶²⁾。Figure1. 21(a)に示すように、TiO₂ と Spiro-OMeTAD の界面に Au と Ag の金属 NPs をそれぞれ 27%と 22%の面積で蒸着した。このデバイスの IPCE の作用スペクトルと吸収スペクトルは密接に一致しており、プラズモンによるエネルギー変換が行われていることがわかる。IPCE の平均ピークの値は、それぞれ 1.0%(AuNPs)、0.5%(AgNPs)であった(Figure1. 21(b))。また、435 nm のロングパスフィルターを用いて AM1.5 を照射した際の平均的なセル内の V_{oc} は、AuNPs で 120mV、AgNPs で 210 mV と測定された。これらの金属 NPs は、電子と正孔をそれぞれ TiO₂ と Spiro-OMeTAD に移動させることで、プラズモン誘起電荷分離の光エネルギー吸収体として機能することが明らかになった。彼らはプラズモン誘起の電荷分離のメカニズムとして、電荷移動の時間スケールに関する可能性を提案した(Figure1. 21(c))。(1) 電子と正孔の両方の移動が、エネルギー的な電荷の熱平衡に達する前に、同じような時間スケールで起こる。(2)電子の移動が速く正孔の移動が遅い過程で、金属 NPs に正孔の蓄積を誘発し、金属 NP のフェルミ準位が低下することで正孔の移動が有利になる。(3)正孔の移動が速く電子の移動が遅い過程で、金属 NP のフェルミ準位が上昇することで電子移動を促進する。

LSPR 励起による金属 NPs の電子ダイナミクスや、金属 NPs から TiO₂ への電子移動の研究は、金属 NPs の電子挙動の理解を深めるものである⁽¹⁶³⁾。しかし一方で、LSPR で励起された正孔のダイナミクスに関する研究はほとんど行われていない。このテーマに関する研究が進めば、プラズモンによって誘起される電荷分離のメカニズムについての理解がさらに深まるだろう。

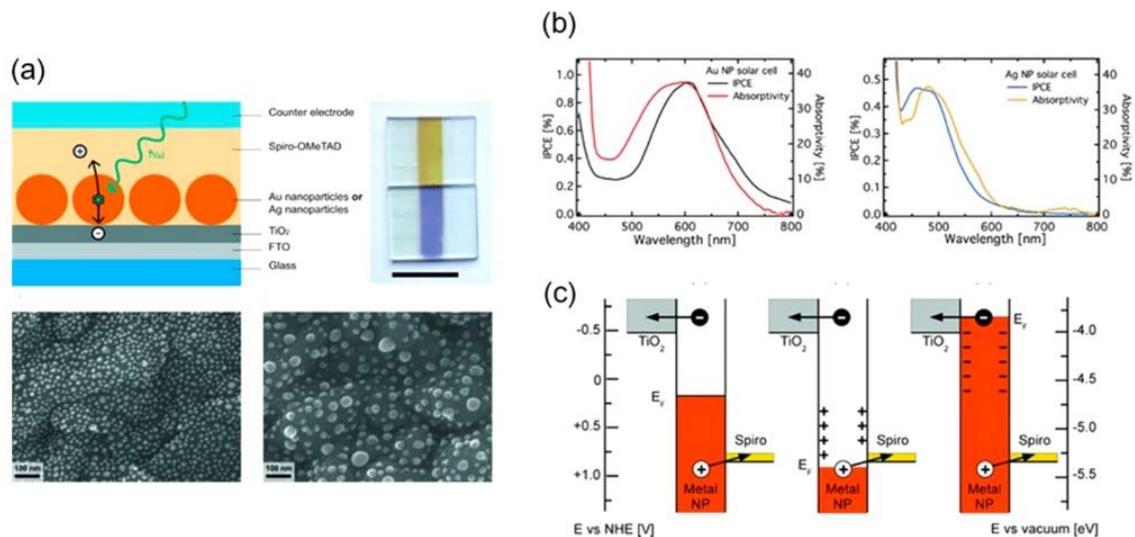


Figure 1.21 (a) TiO_2 で覆われた FTO 基板上に形成された AuNP(左)および AgNP(右)単分子層の断面図と SEM 像. (b) AuNPs(左)と AgNPs(右)をそれぞれ用いた太陽電池の IPCE と吸収スペクトル. (c) プラズモン誘起電荷分離イメージの模式図.⁽¹⁶²⁾

金属 NPs における LSPR の減衰は、理論的にはサイズ依存性を示す。数十 nm ほどの大きな粒子では放射性的減衰が LSPR 減衰の主なメカニズムであり、光子の再放出につながる。一方、10nm 以下の非常に小さな粒子では、ランダウ減衰による非放射性的減衰が LSPR 減衰の主なメカニズムとなり、エネルギーの高い電子-正孔対が生成される。金属 NPs と担持された金属酸化物の界面での電荷分離に対する減衰効果を調べることは非常に価値のあることである。Bach らは、同じ有機 HTL を用いた固体プラズモニック太陽電池の量子効率に対する金属 NP サイズの影響を研究した⁽¹⁶⁴⁾。Spiro-OMeTAD を HTL として用いた $\text{TiO}_2/\text{AuNP}/\text{Spiro-OMeTAD}$ の太陽電池システムで、さまざまなサイズの AuNPs を用いたものについて報告している。Figure1. 22(a)に直径 5~40nm の AuNPs の TiO_2 上での自己組織化の様子を示す。直径 5 nm の AuNPs は吸収光子-電子変換効率(APCE)の最大が 13.3%であり、AuNPs のサイズが大きくなるにつれて APCE は低下した。粒子径が 5 nm から 40 nm になると、APCE の値は 13.3%から 3.3%に低下した。Figure1. 22(b)に示されているように、吸収が LSPR の減衰を支配する領域に粒子サイズが近づくにつれて、量子効率の急激な増加が見られる。彼らは APCE の値は AuNPs の密度に依存せず、発生した光電流はすべて AuNPs のサイズと光強度の増加に応じて線形に変化することを明らかにした。

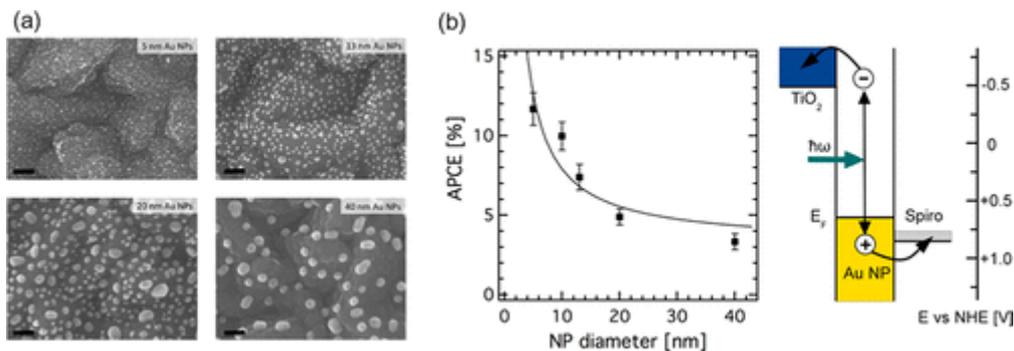


Figure 1.22 (a) 直径が 5, 13, 20, 40 nm の自己組織化した AuNPs モノレイヤーの SEM 像.
 (b) APCE の最大値平均の AuNPs 直径依存性と、プラズモン誘起電荷分離プロセスを示すエネルギー図。(164)

1.4.2. 無機 HTL を利用したプラズモン誘起電荷分離

無機材料は、本質的に安定性が高く、正孔移動度が高く、低コストで製造できるため、HTL 材料として検討されてきた。固体太陽電池の HTL としては、大きなバンドギャップを有する p 型半導体を用いられている⁽¹⁶⁵⁾。Kamat らはヨウ化銅(CuI)をハロゲン化鉛ペロブスカイト型のデバイスの HTL として使い、全体で 6% の PCE を達成したことを報告している。

Tatsuma らはプラズモン誘起電荷分離による固体太陽電池での HTL の効果について、poly(Nvinylcarbazole) (PVK)、N,N-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine (TPD)、4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl (NPD)などの有機 HTL や、CuI、CuSCN などの無機 HTL を用いた比較が報告している⁽¹⁶⁶⁾。厚さ約 500 nm の HTL 層を有する TiO₂ / AuNP / HTL 構造のプラズモニック太陽電池で J_{sc} と V_{oc} の測定を行ったところ、その太陽電池の性能は HTL が CuI > CuSCN > NPD > PVK > TPD の順になることを示した。この結果は HTL の正孔移動度に関連しており、無機 HTL 材料は、耐久性だけでなく太陽電池性能にも優れた利点を示している。

1.5. 本研究の目的

本章で様々な LSPR を利用した太陽電池について述べてきたが、1.2 節の散乱や 1.3 節の近接場増強を利用した機構と、1.4 節のプラズモン誘起電荷分離を利用した機構で異なる最も大きな特徴は、光電変換に利用可能な波長の選択制である。活性層の光吸収効率を増強するため、原理的に活性層の応答波長以外を用いることが散乱や近接場増強とは異なり、プラズモン誘起電荷分離ではその応答波長はプラズモン共鳴波長によって決まる。そのため活性層材料を変更することなく、金属ナノ構造の材料や形状によって光電変換に利用可能な波長を自在に制御することが期待できる。既存の太陽電池の普及が進んできている中、光電変換デバイスの設計自由度を上げて新たな利用可能性を大幅に開拓可能な手法として、本研究ではプラズモン誘起電荷分離に着目した。

しかし、プラズモン誘起電荷分離を用いた光電変換についての研究では、 TiO_2 等の n 型半導体と金属 NP 間のホットエレクトロンの電荷分離機構に関する報告が多く、ホットホールの移動機構については明らかになっていない。また、これまでに報告されているプラズモン光電変換系のうち、湿式の電解質を使用した機構は、太陽電池として実用化するには安定性、耐久性に問題がある上、電解質を用いた光電変換過程には化学種の酸化還元反応など、プラズモン誘起電荷分離や電子・正孔対の輸送の正確な理解を妨げる事象が多く含まれている。本研究では、化学反応を伴わない安定な無機 p 型半導体を正孔輸送材料として用いた全固体プラズモニック光電変換デバイスを構築し、プラズモン誘起電荷分離におけるホットエレクトロン及びホットホールの挙動を正確に理解することを目指した。

本論文は全 5 章から構成されている。以下に各章の概略を述べる。

第 1 章では LSPR を用いた固体太陽電池の背景と現状について説明した。また、プラズモン誘起電荷分離を用いた光電変換デバイスの課題と本研究の目的について述べた。

第 2 章では、無機正孔輸送材料として NiO を用いた全固体プラズモニック光電変換デバイスの構築を行い、光電流の安定性の評価を行った。また、半導体と金属 NP の界面構造が光電変換特性に与える影響について考察した。

第 3 章では、プラズモニック光電変換デバイスの半導体物性と光電変換特性について系統的に調査し、ホットエレクトロン及びホットホールの電荷分離機構について考察した。

第 4 章では、プラズモン誘起電荷分離におけるキャリアの移動機構を理解したことによるプラズモニック光電変換デバイスの応用例として、光によって整流性を制御可能なデバイスについて検討した。

第 5 章では、これまでの研究成果の総括、及び今後の展望について述べた。

1.6. 参考文献

- (1) Link, S.; El-Sayed, M. A. Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8410– 8426
- (2) Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 668– 677
- (3) Lakowicz, J. R. Plasmonics in Biology and Plasmon-Controlled Fluorescence. *Plasmonics* **2006**, *1*, 5– 33
- (4) Chen, Y.; Munehika, K.; Ginger, D. S. Dependence of Fluorescence Intensity on the Spectral Overlap between Fluorophores and Plasmon Resonant Single Silver Nanoparticles. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 690– 696
- (5) Willets, K. A.; Van Duyne, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 267– 297
- (6) Ueno, K.; Misawa, H. Surface Plasmon-Enhanced Photochemical Reactions. *J. Photochem. Photobiol., C* **2013**, *15*, 31– 52
- (7) Lee, K. S.; El-Sayed, M. A. Gold and Silver Nanoparticles in Sensing and Imaging: Sensitivity of Plasmon Response to Size, Shape, and Metal composition. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19220– 19225
- (8) Ueno, K.; Mizeikis, V.; Juodkazis, S.; Sasaki, K.; Misawa, H. Optical Properties of Nanoengineered Gold Blocks. *Opt. Lett.* **2005**, *30*, 2158– 2160
- (9) Amendola, V.; Bakr, O. M.; Stellacci, F. A Study of the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles by the Discrete Dipole Approximation Method: Effect of Shape, Size, Structure, and Assembly. *Plasmonics* **2010**, *5*, 85– 97
- (10) Cushing, S. K.; Li, J.; Meng, F.; Senty, T. R.; Suri, S.; Zhi, M.; Li, M.; Bristow, A. D.; Wu, N. Photocatalytic Activity Enhanced by Plasmonic Resonant Energy Transfer from Metal to Semiconductor. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15033– 15041
- (11) Stratakis, E.; Kymakis, E. Nanoparticle-Based Plasmonic Organic Photovoltaic Devices. *Mater. Today* **2013**, *16*, 133– 146
- (12) Li, J. T.; Cushing, S. K.; Meng, F. K.; Senty, T. R.; Bristow, A. D.; Wu, N. Q. Plasmon-Induced Resonance Energy Transfer for Solar Energy Conversion. *Nat. Photonics* **2015**, *9*, 601– 607
- (13) Erwin, W. R.; Zarick, H. F.; Talbert, E. M.; Bardhan, R. Light Trapping in Mesoporous Solar Cells with Plasmonic Nanostructures. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1577– 1601
- (14) Carretero-Palacios, S.; Jiménez-Solano, A.; Míguez, H. Plasmonic Nanoparticles as Light-Harvesting Enhancers in Perovskite Solar Cells: A User's Guide. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 323– 331

- (15) Sönnichsen, C.; Franzl, T.; Wilk, T.; von Plessen, G.; Feldmann, J.; Wilson, O.; Mulvaney, P. Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 077402
- (16) Link, S.; El-Sayed, M. A. Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4212–4217
- (17) Sundararaman, R.; Narang, P.; Jermyn, A. S.; Goddard, W. A., III; Atwater, H. A. Theoretical Predictions for Hot-Carrier Generation from Surface Plasmon Decay. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5788
- (18) Brongersma, M. L.; Halas, N. J.; Nordlander, P. Plasmon-Induced Hot Carrier Science and Technology. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 25–34
- (19) Clavero, C. Plasmon-Induced Hot-Electron Generation at Nanoparticle/Metal-Oxide Interfaces for Photovoltaic and Photocatalytic Devices. *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 95–103
- (20) Saavedra, J. R. M.; Asenjo-Garcia, A.; García de Abajo, F. J. Hot-Electron Dynamics and Thermalization in Small Metallic Nanoparticles. *ACS Photonics* **2016**, *3*, 1637–1646
- (21) Knoesel, E.; Hotzel, A.; Hertel, T.; Wolf, M.; Ertl, G. Dynamics of Photoexcited Electrons in Metals Studied with Time-Resolved Two-Photon Photoemission. *Surf. Sci.* **1996**, *368*, 76–81
- (22) Knoesel, E.; Hotzel, A.; Wolf, M. Ultrafast Dynamics of Hot Electrons and Holes in Copper: Excitation, Energy Relaxation, and Transport Effects. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1998**, *57*, 12812–12824
- (23) Lee, Y. K.; Lee, H.; Lee, C.; Hwang, E.; Park, J. Y. Hot-Electron-Based Solar Energy Conversion with Metal-Semiconductor Nanodiodes. *J. Phys.: Condens. Matter* **2016**, *28*, 254006
- (24) Hartland, G. V. Optical Studies of Dynamics in Noble Metal Nanostructures. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3858–3887
- (25) Allen, P. B. Theory of Thermal Relaxation of Electrons in Metals. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *59*, 1460–1463
- (26) Zhao, G.; Kozuka, H.; Yoko, T. Sol-Gel Preparation and Photoelectrochemical Properties of TiO₂ Films Containing Au and Ag Metal Particles. *Thin Solid Films* **1996**, *277*, 147–154
- (27) Tian, Y.; Tatsuma, T. Mechanisms and Applications of Plasmon-Induced Charge Separation at TiO₂ Films Loaded with Gold Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7632–7637
- (28) Nishijima, Y.; Ueno, K.; Yokota, Y.; Murakoshi, K.; Misawa, H. Plasmon-Assisted Photocurrent Generation from Visible to Near-Infrared Wavelength Using a Au-Nanorods/TiO₂ Electrode. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2031–2036
- (29) Mubeen, S.; Lee, J.; Singh, N.; Kramer, S.; Stucky, G. D.; Moskovits, M. An Autonomous Photosynthetic Device in which All Charge Carriers Derive from Surface Plasmons. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 247–251
- (30) Zhong, Y. Q.; Ueno, K.; Mori, Y.; Shi, X.; Oshikiri, T.; Murakoshi, K.; Inoue, H.; Misawa,

- H. Plasmon-Assisted Water Splitting Using Two Sides of the Same SrTiO₃ Single-Crystal Substrate: Conversion of Visible Light to Chemical Energy. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 10350–10354
- (31) Lamprecht, B.; Leitner, A.; Aussenegg, F. R. SHG Studies of Plasmon Dephasing in Nanoparticles. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **1999**, *68*, 419–423
- (32) Bosbach, J.; Hendrich, C.; Stietz, F.; Vartanyan, T.; Trager, F. Ultrafast Dephasing of Surface Plasmon Excitation in Silver Nanoparticles: Influence of Particle Size, Shape, and Chemical Surrounding. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 257404
- (33) Anderson, A.; Deryckx, K. S.; Xu, X. J. G.; Steinmeyer, G.; Raschke, M. B. Few-Femtosecond Plasmon Dephasing of a Single Metallic Nanostructure from Optical Response Function Reconstruction by Interferometric Frequency Resolved Optical Gating. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2519–2524
- (34) Sun, Q.; Yu, H.; Ueno, K.; Kubo, A.; Matsuo, Y.; Misawa, H. Dissecting the Few-Femtosecond Dephasing Time of Dipole and Quadrupole Modes in Gold Nanoparticles Using Polarized Photoemission Electron Microscopy. *ACS Nano* **2016**, *10*, 3835–3842
- (35) Yablonovitch, E.; Cody, G. D. Intensity Enhancement in Textured Optical Sheets for Solar-Cells. *IEEE Trans. Electron Devices* **1982**, *29*, 300–305
- (36) Deckman, H. W.; Roxlo, C. B.; Yablonovitch, E. Maximum Statistical Increase of Optical-Absorption in Textured Semiconductor-Film. *Opt. Lett.* **1983**, *8*, 491–493
- (37) Atwater, H. A.; Polman, A. Plasmonics for Improved Photovoltaic Devices. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 205–213
- (38) Zhang, Y.; Stokes, N.; Jia, B.; Fan, S.; Gu, M. Towards Ultra-Thin Plasmonic Silicon Wafer Solar Cells with Minimized Efficiency Loss. *Sci. Rep.* **2015**, *4*, 4939
- (39) Derkacs, D.; Lim, S. H.; Matheu, P.; Mar, W.; Yu, E. T. Improved Performance of Amorphous Silicon Solar Cells via Scattering from Surface Plasmon Polaritons in Nearby Metallic Nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 093103
- (40) Matheu, P.; Lim, S. H.; Derkacs, D.; McPheeters, C.; Yu, E. T. Metal and Dielectric Nanoparticle Scattering for Improved Optical Absorption in Photovoltaic Devices. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 113108
- (41) Chang, Y. C.; Chou, F. Y.; Yeh, P. H.; Chen, H. W.; Chang, S. H.; Lan, Y. C.; Guo, T. F.; Tsai, T. C.; Lee, C. T. Effects of Surface Plasmon Resonant Scattering on the Power Conversion Efficiency of Organic Thin-Film Solar Cells. *J. Vac. Sci. Technol., B* **2007**, *25*, 1899–1902
- (42) Nakayama, K.; Tanabe, K.; Atwater, H. A. Plasmonic Nanoparticle Enhanced Light Absorption in GaAs Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 121904
- (43) Royer, P.; Goudonnet, J. P.; Warmack, R. J.; Ferrell, T. L. Substrate Effects on Surface-Plasmon Spectra in Metal-Island Films. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater.*

Phys. **1987**, *35*, 3753–3759

- (44) Biteen, J. S.; Lewis, N. S.; Atwater, H. A.; Mertens, H.; Polman, A. Spectral Tuning of Plasmon-Enhanced Silicon Quantum Dot Luminescence. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 131109
- (45) Chen, X.; Jia, B.; Zhang, Y.; Gu, M. Exceeding the Limit of Plasmonic Light Trapping in Textured Screen-Printed Solar Cells Using Al Nanoparticles and Wrinkle-Like Graphene Sheets. *Light: Sci. Appl.* **2013**, *2*, e92
- (46) Catchpole, K. R.; Polman, A. Plasmonic Solar Cells. *Opt. Express* **2008**, *16*, 21793–21800
- (47) Payne, E. K.; Shuford, K. L.; Park, S.; Schatz, G. C.; Mirkin, C. A. Multipole Plasmon Resonances in Gold Nanorods. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2150–2154
- (48) Pitarke, J. M.; Silkin, V. M.; Chulkov, E. V.; Echenique, P. M. Theory of Surface Plasmons and Surface-Plasmon Polaritons. *Rep. Prog. Phys.* **2007**, *70*, 1–87
- (49) Soller, B. J.; Stuart, H. R.; Hall, D. G. Energy Transfer at Optical Frequencies to Silicon-on-Insulator Structures. *Opt. Lett.* **2001**, *26*, 1421–1423
- (50) Catchpole, K. R.; Polman, A. Design Principles for Particle Plasmon Enhanced Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 191113
- (51) Beck, F. J.; Mokkaapati, S.; Polman, A.; Catchpole, K. R. Asymmetry in Photocurrent Enhancement by Plasmonic Nanoparticle Arrays Located on the Front or on the Rear of Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 033113
- (52) Li, X. F.; Hylton, N. P.; Giannini, V.; Lee, K. H.; Ekins-Daukes, N. J.; Maier, S. A. Bridging Electromagnetic and Carrier Transport Calculations for Three-Dimensional Modelling of Plasmonic Solar Cells. *Opt. Express* **2011**, *19*, A888–A896
- (53) Baek, S.-W.; Noh, J.; Lee, C.-H.; Kim, B.; Seo, M.-K.; Lee, J.-Y. Plasmonic Forward Scattering Effect in Organic Solar Cells: A Powerful Optical Engineering Method. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1726
- (54) Wang, D. H.; Kim, D. Y.; Choi, K. W.; Seo, J. H.; Im, S. H.; Park, J. H.; Park, O. O.; Heeger, A. J. Enhancement of Donor-Acceptor Polymer Bulk Heterojunction Solar Cell Power Conversion Efficiencies by Addition of Au Nanoparticles. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 5519–5523
- (55) Tang, M.; Zhou, L.; Gu, S.; Zhu, W.; Wang, Y.; Xu, J.; Deng, Z.; Yu, T.; Lu, Z.; Zhu, J. Fine-Tuning the Metallic Core-Shell Nanostructures for Plasmonic Perovskite Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *109*, 183901
- (56) Qu, D.; Liu, F.; Yu, J. F.; Xie, W. L.; Xu, Q.; Li, X. D.; Huang, Y. D. Plasmonic Core-Shell Gold Nanoparticle Enhanced Optical Absorption in Photovoltaic Devices. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 113119
- (57) Hayashi, S.; Kozaru, K.; Yamamoto, K. Enhancement of Photoelectric Conversion Efficiency by Surface Plasmon Excitation: A Test with an Organic Solar Cell. *Solid State Commun.* **1991**, *79*, 763–767

- (58) Kume, T.; Hayashi, S.; Yamamoto, K. Enhancement of Photoelectric Conversion Efficiency in Copper Phthalocyanine Solar Cell by Surface Plasmon Excitation. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32*, 3486–3492
- (59) Kume, T.; Hayashi, S.; HiroshiOhkuma; Yamamoto, K. Enhancement of Photoelectric Conversion Efficiency in Copper Phthalocyanine Solar Cell: White Light Excitation of Surface Plasmon Polaritons. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, *34*, 6448–6451
- (60) Wakamatsu, T.; Saito, K.; Sakakibara, Y.; Yokoyama, H. Surface Plasmon-Enhanced Photocurrent in Organic Photoelectric Cells. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, *36*, 155–158
- (61) Min, C.; Li, J.; Veronis, G.; Lee, J.-Y.; Fan, S.; Peumans, P. Enhancement of Optical Absorption in Thin-Film Organic Solar Cells Through the Excitation of Plasmonic Modes in Metallic Gratings. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 133302
- (62) Le, K. Q.; Abass, A.; Maes, B.; Bienstman, P.; Alù, A. Comparing Plasmonic and Dielectric Gratings for Absorption Enhancement in Thin-Film Organic Solar Cells. *Opt. Express* **2012**, *20*, A39–A50
- (63) Sha, W. E. I.; Choy, W. C. H.; Liu, Y. G.; Cho Chew, W. Near-Field Multiple Scattering Effects of Plasmonic Nanospheres Embedded into Thin-Film Organic Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 113304
- (64) Zhu, J.; Xue, M.; Shen, H.; Wu, Z.; Kim, S.; Ho, J.-J.; Hassani-Afshar, A.; Zeng, B.; Wang, K. L. Plasmonic Effects for Light Concentration in Organic Photovoltaic Thin Films Induced by Hexagonal Periodic Metallic Nanospheres. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 151110
- (65) Kochergin, V.; Neely, L.; Jao, C.-Y.; Robinson, H. D. Aluminum Plasmonic Nanostructures for Improved Absorption in Organic Photovoltaic Devices. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 133305
- (66) Stavvytska-Barba, M.; Salvador, M.; Kulkarni, A.; Ginger, D. S.; Kelley, A. M. Plasmonic Enhancement of Raman Scattering from the Organic Solar Cell Material P3HT/PCBM by Triangular Silver Nanoprisms. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 20788–20794
- (67) Lagos, N.; Sigalas, M. M.; Lidorikis, E. Theory of Plasmonic Near-Field Enhanced Absorption in Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 063304
- (68) Shen, H.; Bienstman, P.; Maes, B. Plasmonic Absorption Enhancement in Organic Solar Cells with Thin Active Layers. *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 073109
- (69) Meng, L.; Yam, C.; Zhang, Y.; Wang, R.; Chen, G. Multiscale Modeling of Plasmon-Enhanced Power Conversion Efficiency in Nanostructured Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4410–4416
- (70) Wang, J. Y.; Tsai, F. J.; Huang, J. J.; Chen, C. Y.; Li, N.; Kiang, Y. W.; Yang, C. C. Enhancing InGaN-Based Solar Cell Efficiency Through Localized Surface Plasmon Interaction by Embedding Ag Nanoparticles in the Absorbing Layer. *Opt. Express* **2010**, *18*, 2682–2694
- (71) Mendes, M. J.; Hernandez, E.; Lopez, E.; Garcia-Linares, P.; Ramiro, I.; Artacho, I.; Antolin,

- E.; Tobias, I.; Marti, A.; Luque, A. Self-Organized Colloidal Quantum Dots and Metal Nanoparticles for Plasmon-Enhanced Intermediate-Band Dolar Cells. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 345402
- (72) Cai, B.; Peng, Y.; Cheng, Y. B.; Gu, M. 4-fold Photocurrent Enhancement in Ultrathin Nanoplasmonic Perovskite Solar Cells. *Opt. Express* **2015**, *23*, A1700– A1706
- (73) Bai, W.; Gan, Q.; Bartoli, F.; Zhang, J.; Cai, L.; Huang, Y.; Song, G. Design of Plasmonic Back Structures for Efficiency Enhancement of Thin-Film Amorphous Si Solar Cells. *Opt. Lett.* **2009**, *34*, 3725– 3727
- (74) Shen, H.; Maes, B. Combined Plasmonic Gratings in Organic Solar Cells. *Opt. Express* **2011**, *19*, A1202– A1210
- (75) Wang, Y.; Sun, T.; Paudel, T.; Zhang, Y.; Ren, Z.; Kempa, K. Metamaterial-Plasmonic Absorber Structure for High Efficiency Amorphous Silicon Solar Cells. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 440– 445
- (76) Konda, R. B.; Mundle, R.; Mustafa, H.; Bamiduro, O.; Pradhan, A. K.; Roy, U. N.; Cui, Y.; Burger, A. Surface Plasmon Excitation via Au Nanoparticles in n-CdSe/p-Si Heterojunction Diodes. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 191111
- (77) Schaadt, D. M.; Feng, B.; Yu, E. T. Enhanced Semiconductor Optical Absorption via Surface Plasmon Excitation in Metal Nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 063106
- (78) Rand, B. P.; Peumans, P.; Forrest, S. R. Long-Range Absorption Enhancement in Organic Tandem Thin-Film Solar Cells Containing Silver Nanoclusters. *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 7519– 7526
- (79) Lee, J. H.; Park, J. H.; Kim, J. S.; Lee, D. Y.; Cho, K. High Efficiency Polymer Solar Cells with Wet Deposited Plasmonic Gold Nanodots. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 416– 420
- (80) Chen, X.; Zhao, C.; Rothberg, L.; Ng, M.-K. Plasmon Enhancement of Bulk Heterojunction Organic Photovoltaic Devices by Electrode Modification. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 123302
- (81) Kawawaki, T.; Wang, H.; Kubo, T.; Saito, K.; Nakazaki, J.; Segawa, H.; Tatsuma, T. Efficiency Enhancement of PbS Quantum Dot/ZnO Nanowire Bulk-Heterojunction Solar Cells by Plasmonic Silver Nanocubes. *ACS Nano* **2015**, *9*, 4165– 4172
- (82) Zhu, J.; Xue, M.; Hoekstra, R.; Xiu, F.; Zeng, B.; Wang, K. L. Light Concentration and Redistribution in Polymer Solar Cells by Plasmonic Nanoparticles. *Nanoscale* **2012**, *4*, 1978– 1981
- (83) Ho, Y. C.; Kao, S. H.; Lee, H. C.; Chang, S. K.; Lee, C. C.; Lin, C. F. Investigation of the Localized Surface Plasmon Effect from Au Nanoparticles in ZnO Nanorods for Enhancing the Performance of Polymer Solar Cells. *Nanoscale* **2015**, *7*, 776– 783
- (84) Liu, C.; Zhao, C.; Zhang, X.; Guo, W.; Liu, K.; Ruan, S. Unique Gold Nanorods Embedded Active Layer Enabling Strong Plasmonic Effect to Improve the Performance of Polymer

- Photovoltaic Devices. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 6198– 6205
- (85) Kim, S.-S.; Na, S.-I.; Jo, J.; Kim, D.-Y.; Nah, Y.-C. Plasmon Enhanced Performance of Organic Solar Cells Using Electrodeposited Ag Nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 073307
- (86) Qiao, L.; Wang, D.; Zuo, L.; Ye, Y.; Qian, J.; Chen, H.; He, S. Localized Surface Plasmon Resonance Enhanced Organic Solar Cell with Gold Nanospheres. *Appl. Energy* **2011**, *88*, 848– 852
- (87) Kirkemide, A.; Retsch, M.; Wang, Q.; Xu, G.; Hui, R.; Wu, J.; Ren, S. Surface-Passivated Plasmonic Nano-Pyramids for Bulk Heterojunction Solar Cell Photocurrent Enhancement. *Nanoscale* **2012**, *4*, 4421– 4425
- (88) Gao, H. L.; Zhang, X. W.; Yin, Z. G.; Tan, H. R.; Zhang, S. G.; Meng, J. H.; Liu, X. Plasmon Enhanced Polymer Solar Cells by Spin-Coating Au Nanoparticles on Indium-Tin-Oxide Substrate. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 133903
- (89) Chen, M. C.; Yang, Y. L.; Chen, S. W.; Li, J. H.; Aklilu, M.; Tai, Y. Self-Assembled Monolayer Immobilized Gold Nanoparticles for Plasmonic Effects in Small Molecule Organic Photovoltaic. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 511– 517
- (90) Shen, P.; Liu, Y.; Long, Y.; Shen, L.; Kang, B. High-Performance Polymer Solar Cells Enabled by Copper Nanoparticles-Induced Plasmon Resonance Enhancement. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 8900– 8906
- (91) Morfa, A. J.; Rowlen, K. L.; Reilly, T. H.; Romero, M. J.; van de Lagemaat, J. Plasmon-Enhanced Solar Energy Conversion in Organic Bulk Heterojunction Photovoltaics. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 013504
- (92) Yan, H.; Tian, X.; Pang, Y.; Feng, B.; Duan, K.; Zhou, Z.; Weng, J.; Wang, J. Heterostructured g-C₃N₄/Ag/TiO₂ Nanocomposites for Enhancing the Photoelectric Conversion Efficiency of Spiro-OMeTAD-Based Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 102444– 102452
- (93) Chuang, M. K.; Lin, S. W.; Chen, F. C.; Chu, C. W.; Hsu, C. S. Gold Nanoparticle-Decorated Graphene Oxides for Plasmonic-Enhanced Polymer Photovoltaic Devices. *Nanoscale* **2014**, *6*, 1573– 1579
- (94) Lee, S. J.; Kim, J.-Y.; Mohd Yusoff, A. R. b.; Jang, J. Plasmonic Organic Solar Cell Employing AuNP:PEDOT:PSS Doped rGO. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 23892– 23899
- (95) Parvathy Devi, B.; Wu, K.-C.; Pei, Z. Gold Nanomesh Induced Surface Plasmon for Photocurrent Enhancement in a Polymer Solar Cell. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 2102– 2106
- (96) Cui, Y.; Huang, D.; Li, Y.; Huang, W.; Liang, Z.; Xu, Z.; Zhao, S. Aluminium Nanoparticles Synthesized by a Novel Wet Chemical Method and Used to Enhance the Performance of Polymer Solar Cells by the Plasmonic Effect. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 4099– 4103

- (97) Angulo, A. M.; Noguez, C.; Schatz, G. C. Electromagnetic Field Enhancement for Wedge-Shaped Metal Nanostructures. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1978–1983
- (98) Brown, M. D.; Suteewong, T.; Kumar, R. S.; D’Innocenzo, V.; Petrozza, A.; Lee, M. M.; Wiesner, U.; Snaith, H. J. Plasmonic Dye-Sensitized Solar Cells Using Core-Shell Metal-Insulator Nanoparticles. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 438–445
- (99) Du, P.; Jing, P.; Li, D.; Cao, Y.; Liu, Z.; Sun, Z. Plasmonic Ag@Oxide Nanoprisms for Enhanced Performance of Organic Solar Cells. *Small* **2015**, *11*, 2454–2462
- (100) Kholmicheva, N.; Moroz, P.; Rijal, U.; Bastola, E.; Uprety, P.; Liyanage, G.; Razgoniaev, A.; Ostrowski, A. D.; Zamkov, M. Plasmonic Nanocrystal Solar Cells Utilizing Strongly Confined Radiation. *ACS Nano* **2014**, *8*, 12549–12559
- (101) Liu, X. F.; Wu, B.; Zhang, Q.; Yip, J. N.; Yu, G. N.; Xiong, Q. H.; Mathews, N.; Sum, T. C. Elucidating the Localized Plasmonic Enhancement Effects from a Single Ag Nanowire in Organic Solar Cells. *ACS Nano* **2014**, *8*, 10101–10110
- (102) Wu, B.; Wu, X.; Guan, C.; Fai Tai, K.; Yeow, E. K.; Jin Fan, H.; Mathews, N.; Sum, T. C. Uncovering Loss Mechanisms in Silver Nanoparticle-Blended Plasmonic Organic Solar Cells. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2004
- (103) Wu, J. L.; Chen, F. C.; Hsiao, Y. S.; Chien, F. C.; Chen, P. L.; Kuo, C. H.; Huang, M. H.; Hsu, C. S. Surface Plasmonic Effects of Metallic Nanoparticles on the Performance of Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells. *ACS Nano* **2011**, *5*, 959–967
- (104) Zarick, H. F.; Erwin, W. R.; Boulesbaa, A.; Hurd, O. K.; Webb, J. A.; Puretzky, A. A.; Geohegan, D. B.; Bardhan, R. Improving Light Harvesting in Dye-Sensitized Solar Cells Using Hybrid Bimetallic Nanostructures. *ACS Photonics* **2016**, *3*, 385–394
- (105) Xue, M.; Li, L.; Tremolet de Villers, B. J.; Shen, H.; Zhu, J.; Yu, Z.; Stieg, A. Z.; Pei, Q.; Schwartz, B. J.; Wang, K. L. Charge-Carrier Dynamics in Hybrid Plasmonic Organic Solar Cells with Ag Nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 253302
- (106) Wang, J.; Lee, Y.-J.; Chadha, A. S.; Yi, J.; Jespersen, M. L.; Kelley, J. J.; Nguyen, H. M.; Nimmo, M.; Malko, A. V.; Vaia, R. A. Effect of Plasmonic Au Nanoparticles on Inverted Organic Solar Cell Performance. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 85–91
- (107) Fleetham, T.; Choi, J. Y.; Choi, H. W.; Alford, T.; Jeong, D. S.; Lee, T. S.; Lee, W. S.; Lee, K. S.; Li, J.; Kim, I. Photocurrent Enhancements of Organic Solar Cells by Altering Dewetting of Plasmonic Ag Nanoparticles. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 14250
- (108) Wang, C. C. D.; Choy, W. C. H.; Duan, C.; Fung, D. D. S.; Sha, W. E. I.; Xie, F.-X.; Huang, F.; Cao, Y. Optical and Electrical Effects of Gold Nanoparticles in the Active Layer of Polymer Solar Cells. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1206–1211
- (109) Zheng, T.; Choy, W. C. H.; Sun, Y. Hybrid Nanoparticle/Organic Devices with Strong Resonant Tunneling Behaviors. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2648–2653

- (110) Seo, E.; Ko, S.-J.; Min, S. H.; Kim, J. Y.; Kim, B.-S. Plasmonic Transition via Interparticle Coupling of Au@Ag Core–Shell Nanostructures Sheathed in Double Hydrophilic Block Copolymer for High-Performance Polymer Solar Cell. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 4789–4798
- (111) Kymakis, E.; Spyropoulos, G. D.; Fernandes, R.; Kakavelakis, G.; Kanaras, A. G.; Stratakis, E. Plasmonic Bulk Heterojunction Solar Cells: The Role of Nanoparticle Ligand Coating. *ACS Photonics* **2015**, *2*, 714–723
- (112) Saliba, M.; Zhang, W.; Burlakov, V. M.; Stranks, S. D.; Sun, Y.; Ball, J. M.; Johnston, M. B.; Goriely, A.; Wiesner, U.; Snaith, H. J. Plasmonic-Induced Photon Recycling in Metal Halide Perovskite Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 5038–5046
- (113) Chen, S. C.; Chen, Y. J.; Chen, W. T.; Yen, Y. T.; Kao, T. S.; Chuang, T. Y.; Liao, Y. K.; Wu, K. H.; Yabushita, A.; Hsieh, T. P. Toward Omnidirectional Light Absorption by Plasmonic Effect for high-efficiency flexible nonvacuum Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells. *ACS Nano* **2014**, *8*, 9341–9348
- (114) Yoon, W.-J.; Jung, K.-Y.; Liu, J.; Duraisamy, T.; Revur, R.; Teixeira, F. L.; Sengupta, S.; Berger, P. R. Plasmon-Enhanced Optical Absorption and Photocurrent in Organic Bulk Heterojunction Photovoltaic Devices Using Self-Assembled Layer of Silver Nanoparticles. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 128–132
- (115) Sha, W. E.; Li, X.; Choy, W. C. Breaking the Space Charge Limit in Organic Solar Cells by a Novel Plasmonic-Electrical Concept. *Sci. Rep.* **2015**, *4*, 6236
- (116) Kymakis, E.; Stratakis, E.; Koudoumas, E.; Fotakis, C. Plasmonic Organic Photovoltaic Devices on Transparent Carbon Nanotube Films. *IEEE Trans. Electron Devices* **2011**, *58*, 860–864
- (117) Ren, X.; Cheng, J.; Zhang, S.; Li, X.; Rao, T.; Huo, L.; Hou, J.; Choy, W. C. High Efficiency Organic Solar Cells Achieved by the Simultaneous Plasmon-Optical and Plasmon-Electrical Effects from Plasmonic Asymmetric Modes of Gold Nanostars. *Small* **2016**, *12*, 5200–5207
- (118) Shalan, A. E.; Oshikiri, T.; Sawayanagi, H.; Nakamura, K.; Ueno, K.; Sun, Q.; Wu, H. P.; Diau, E. W.; Misawa, H. Versatile Plasmonic-Effects at the Interface of Inverted Perovskite Solar Cells. *Nanoscale* **2017**, *9*, 1229–1236
- (119) Sheldon, M. T.; van de Groep, J.; Brown, A. M.; Polman, A.; Atwater, H. A. Nanophotonics. Plasmoelectric Potentials in Metal Nanostructures. *Science* **2014**, *346*, 828–831
- (120) Xu, M. F.; Zhu, X. Z.; Shi, X. B.; Liang, J.; Jin, Y.; Wang, Z. K.; Liao, L. S. Plasmon Resonance Enhanced Optical Absorption in Inverted Polymer/Fullerene Solar Cells with Metal Nanoparticle-doped Solution-Processable TiO₂ Layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 2935–2542
- (121) Kao, C.-S.; Chen, F.-C.; Liao, C.-W.; Huang, M. H.; Hsu, C.-S. Plasmonic-Enhanced Performance for Polymer Solar Cells Prepared with Inverted Structures. *Appl. Phys.*

Lett. **2012**, *101*, 193902

- (122) Yu, H.; Roh, J.; Yun, J.; Jang, J. Synergistic Effects of Three-Dimensional Orchid-Like TiO₂ Nanowire Networks and Plasmonic Nanoparticles for Highly Efficient Mesoscopic Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 7322–7329
- (123) Zhang, W.; Saliba, M.; Stranks, S. D.; Sun, Y.; Shi, X.; Wiesner, U.; Snaith, H. J. Enhancement of Perovskite-Based Solar Cells Employing Core-Shell Metal Nanoparticles. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4505–4510
- (124) Lee, J. M.; Lim, J.; Lee, N.; Park, H. I.; Lee, K. E.; Jeon, T.; Nam, S. A.; Kim, J.; Shin, J.; Kim, S. O. Synergistic Concurrent Enhancement of Charge Generation, Dissociation, and Transport in Organic Solar Cells with Plasmonic Metal-Carbon Nanotube Hybrids. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1519–1525
- (125) Chander, N.; Chandrasekhar, P. S.; Komarala, V. K. Solid State Plasmonic Dye Sensitized Solar Cells Based on Solution Processed Perovskite CsSnI₃ as the Hole Transporter. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 55658–55665
- (126) Lu, Z.; Pan, X.; Ma, Y.; Li, Y.; Zheng, L.; Zhang, D.; Xu, Q.; Chen, Z.; Wang, S.; Qu, B. Plasmonic-Enhanced Perovskite Solar Cells Using Alloy Popcorn Nanoparticles. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 11175–11179
- (127) Chen, F.-C.; Wu, J.-L.; Lee, C.-L.; Hong, Y.; Kuo, C.-H.; Huang, M. H. Plasmonic-Enhanced Polymer Photovoltaic Devices Incorporating Solution-Processable Metal Nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 013305
- (128) Stratakis, E.; Stylianakis, M. M.; Koudoumas, E.; Kymakis, E. Plasmonic Organic Photovoltaic Devices with Graphene Based Buffer Layers for Stability and Efficiency Enhancement. *Nanoscale* **2013**, *5*, 4144–4150
- (129) Fan, G.-Q.; Zhuo, Q.-Q.; Zhu, J.-J.; Xu, Z.-Q.; Cheng, P.-P.; Li, Y.-Q.; Sun, X.-H.; Lee, S.-T.; Tang, J.-X. Plasmonic-Enhanced Polymer Solar Cells Incorporating Solution-Processable Au Nanoparticle-Adhered Graphene Oxide. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 15614–15619
- (130) Yang, X.; Liu, W.; Xiong, M.; Zhang, Y.; Liang, T.; Yang, J.; Xu, M.; Ye, J.; Chen, H. Au Nanoparticles on Ultrathin MoS₂ Sheets for Plasmonic Organic Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 14798–14806
- (131) Fung, D. D. S.; Qiao, L.; Choy, W. C. H.; Wang, C.; Sha, W. E. I.; Xie, F.; He, S. Optical and Electrical Properties of Efficiency Enhanced Polymer Solar Cells with Au Nanoparticles in a PEDOT–PSS layer. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 16349–16356
- (132) Su, Z.; Wang, L.; Li, Y.; Zhang, G.; Zhao, H.; Yang, H.; Ma, Y.; Chu, B.; Li, W. Surface Plasmon Enhanced Organic Solar Cells with a MoO₃ Buffer Layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 12847–12853
- (133) Yao, M.; Jia, X.; Liu, Y.; Guo, W.; Shen, L.; Ruan, S. Surface Plasmon Resonance Enhanced

- Polymer Solar Cells by Thermally Evaporating Au into Buffer Layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 18866–18871
- (134) Yao, M.; Shen, P.; Liu, Y.; Chen, B.; Guo, W.; Ruan, S.; Shen, L. Performance Improvement of Polymer Solar Cells by Surface-Energy-Induced Dual Plasmon Resonance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 6183–6189
- (135) Tan, K. S.; Chuang, M. K.; Chen, F. C.; Hsu, C. S. Solution-Processed Nanocomposites Containing Molybdenum Oxide and Gold Nanoparticles as Anode Buffer Layers in Plasmonic-Enhanced Organic Photovoltaic Devices. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 12419–12424
- (136) Jørgensen, M.; Norrman, K.; Krebs, F. C. Stability/Degradation of Polymer Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 686–714
- (137) Jung, K.; Song, H. J.; Lee, G.; Ko, Y.; Ahn, K.; Choi, H.; Kim, J. Y.; Ha, K.; Song, J.; Lee, J. K. Plasmonic Organic Solar Cells Employing Nanobump Assembly via Aerosol-Derived Nanoparticles. *ACS Nano* **2014**, *8*, 2590–2601
- (138) Oh, Y.; Lim, J. W.; Kim, J. G.; Wang, H.; Kang, B. H.; Park, Y. W.; Kim, H.; Jang, Y. J.; Kim, J.; Kim, D. H. Plasmonic Periodic Nanodot Arrays via Laser Interference Lithography for Organic Photovoltaic Cells with > 10% Efficiency. *ACS Nano* **2016**, *10*, 10143–10151
- (139) In, S.; Mason, D. R.; Lee, H.; Jung, M.; Lee, C.; Park, N. Enhanced Light Trapping and Power Conversion Efficiency in Ultrathin Plasmonic Organic Solar Cells: A Coupled Optical-Electrical Multiphysics Study on the Effect of Nanoparticle Geometry. *ACS Photonics* **2015**, *2*, 78–85
- (140) Paci, B.; Bailo, D.; Albertini, V. R.; Wright, J.; Ferrero, C.; Spyropoulos, G. D.; Stratakis, E.; Kymakis, E. Spatially-Resolved in-situ Structural Study of Organic Electronic Devices with Nanoscale Resolution: the Plasmonic Photovoltaic Case Study. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4760–4765
- (141) Kakavelakis, G.; Stratakis, E.; Kymakis, E. Synergetic Plasmonic Effect of Al and Au Nanoparticles for Efficiency Enhancement of Air Processed Organic Photovoltaic Devices. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5285–5287
- (142) Gonfa, B. A.; Kim, M. R.; Zheng, P.; Cushing, S.; Qiao, Q.; Wu, N.; El Khakani, M. A.; Ma, D. Investigation of the Plasmonic Effect in Air-Processed PbS/CdS Core-Shell Quantum Dot Based Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 13071–13080
- (143) Rockstuhl, C.; Fahr, S.; Lederer, F. Absorption Enhancement in Solar Cells by Localized Plasmon Polaritons. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 123102
- (144) Tseng, W.-H.; Chiu, C.-Y.; Chou, S.-W.; Chen, H.-C.; Tsai, M.-L.; Kuo, Y.-C.; Lien, D.-H.; Tsao, Y.-C.; Huang, K.-Y.; Yeh, C.-T. Shape-Dependent Light Harvesting of 3D Gold Nanocrystals on Bulk Heterojunction Solar Cells: Plasmonic or Optical Scattering Effect?. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 7554–7564

- (145) Kulkarni, A. P.; Noone, K. M.; Munechika, K.; Guyer, S. R.; Ginger, D. S. Plasmon-Enhanced Charge Carrier Generation in Organic Photovoltaic Films Using Silver Nanoprisms. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1501–1505
- (146) Chi, D.; Lu, S.; Xu, R.; Liu, K.; Cao, D.; Wen, L.; Mi, Y.; Wang, Z.; Lei, Y.; Qu, S. Fully Understanding the Positive Roles of Plasmonic Nanoparticles in Ameliorating the Efficiency of Organic Solar Cells. *Nanoscale* **2015**, *7*, 15251–15257
- (147) Liu, C.-M.; Chen, C.-M.; Su, Y.-W.; Wang, S.-M.; Wei, K.-H. The Dual Localized Surface Plasmonic Effects of Gold Nanodots and Gold Nanoparticles Enhance the Performance of Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. *Org. Electron.* **2013**, *14*, 2476–2483
- (148) Notarianni, M.; Vernon, K.; Chou, A.; Aljada, M.; Liu, J.; Motta, N. Plasmonic Effect of Gold Nanoparticles in Organic Solar Cells. *Sol. Energy* **2014**, *106*, 23–37
- (149) Nourolahi, H.; Behjat, A.; Hosseini Zarch, S. M. M.; Bolorizadeh, M. A. Silver Nanoparticle Plasmonic Effects on Hole-Transport Material-Free Mesoporous Heterojunction Perovskite Solar Cells. *Sol. Energy* **2016**, *139*, 475–483
- (150) Vedraïne, S.; Torchio, P.; Duché, D.; Flory, F.; Simon, J.-J.; Le Rouzo, J.; Escoubas, L. Intrinsic Absorption of Plasmonic Structures for Organic Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, S57–S64
- (151) Li, X.; Choy, W. C.; Huo, L.; Xie, F.; Sha, W. E.; Ding, B.; Guo, X.; Li, Y.; Hou, J.; You, J. Dual Plasmonic Nanostructures for High Performance Inverted Organic Solar Cells. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3046–3052
- (152) Linic, S.; Christopher, P.; Ingram, D. B. Plasmonic-Metal Nanostructures for Efficient Conversion of Solar to Chemical Energy. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 911–921
- (153) Knight, M. W.; Sobhani, H.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Photodetection with Active Optical Antennas. *Science* **2011**, *332*, 702–704
- (154) Sobhani, A.; Knight, M. W.; Wang, Y.; Zheng, B.; King, N. S.; Brown, L. V.; Fang, Z.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Narrowband Photodetection in the Near-Infrared with a Plasmon-Induced Hot Electron Device. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1643
- (155) Lee, Y. K.; Jung, C. H.; Park, J.; Seo, H.; Somorjai, G. A.; Park, J. Y. Surface Plasmon-Driven Hot Electron Flow Probed with Metal-Semiconductor Nanodiodes. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4251–4255
- (156) Li, W.; Valentine, J. Metamaterial Perfect Absorber Based Hot Electron Photodetection. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 3510–3514
- (157) McFarland, E. W.; Tang, J. A Photovoltaic Device Structure Based on Internal Electron Emission. *Nature* **2003**, *421*, 616–618
- (158) Mubeen, S.; Lee, J.; Lee, W. R.; Singh, N.; Stucky, G. D.; Moskovits, M. On the Plasmonic Photovoltaic. *ACS Nano* **2014**, *8*, 6066–6073

- (159) Warren, S. C.; Thimsen, E. Plasmonic Solar Water Splitting. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5133–5146
- (160) Ueno, K.; Misawa, H. Plasmon-Enhanced Photocurrent Generation and Water Oxidation from Visible to Near-Infrared Wavelengths. *NPG Asia Mater.* **2013**, *5*, e61
- (161) Kim, H. S.; Lee, C. R.; Im, J. H.; Lee, K. B.; Moehl, T.; Marchioro, A.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Yum, J. H.; Moser, J. E. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 591
- (162) Reineck, P.; Lee, G. P.; Brick, D.; Karg, M.; Mulvaney, P.; Bach, U. A Solid-State Plasmonic Solar Cell via Metal Nanoparticle Self-Assembly. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4750–4755
- (163) Furube, A.; Du, L.; Hara, K.; Katoh, R.; Tachiya, M. Ultrafast Plasmon-Induced Electron Transfer from Gold Nanodots into TiO₂ Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14852–14853
- (164) Reineck, P.; Brick, D.; Mulvaney, P.; Bach, U. Plasmonic Hot Electron Solar Cells: The Effect of Nanoparticle Size on Quantum Efficiency. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 4137–4141
- (165) Lattante, S. Electron and Hole Transport Layers: Their Use in Inverted Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. *Electronics* **2014**, *3*, 132–164
- (166) Yu, K.; Sakai, N.; Tatsuma, T. Plasmon Resonance-Based Solid-State Photovoltaic Devices. *Electrochemistry* **2008**, *76*, 161–164

第2章 半導体 pn 接合を用いた全固体プラズモニック

光電変換系の構築

2.1 緒言

太陽電池やフォトダイオードなどの光電変換デバイスの普及には、高効率だけでなく、過酷な環境下でも高い耐久性を発揮することが求められている。これまでに多く報告されている湿式のプラズモン光電変換系は電解質の安定性に問題があり、また、光電変換過程で酸化還元反応などを伴うため、プラズモン誘起電荷分離や電子・正孔対の輸送の様子を正確に把握することが難しい^(1,2)。これらの問題点を解決するため、固体の正孔輸送材料を用いた全固体プラズモニック光電変換デバイスがいくつか報告されているが、耐久性や光電変換特性の向上が求められている^(3,4)。

本章では、耐久性が高く、化学的にも高い安定性を持つ無機正孔輸送材料として、酸化ニッケル(NiO)に着目した。NiO は可視光に対して透明であり、化学的にも電氣的にも安定な p 型の酸化物半導体であり、光電変換デバイスの正孔輸送材料としての利用例が報告されている^(5,6)。ニッケルは Ni²⁺のほかに少数の Ni³⁺の状態も取りうることが知られている。NiO 中では Ni³⁺が 2 つ存在する毎に電荷の総和を保つため 1 つの Ni²⁺欠陥が存在することとなり、Ni³⁺は Ni²⁺が正孔を 1 つ有している状態とみなすことができる。NiO 中では特定の Ni イオンが常に Ni³⁺の状態を保っている必要はなく、Ni イオンの位置は変わらないまま正孔のみが移動して全体として Ni³⁺の総数を保っており、Ni³⁺の存在が NiO の正孔輸送特性として寄与している。高品質の NiO 膜を作製するためには、蒸着⁽⁷⁾、スパッタリング⁽⁸⁾やゾルゲル法⁽⁹⁾などの様々な方法が用いられている。一方、湿式のプラズモニック光電変換系ではプラズモン誘起の光電流発生と水の酸化には AuNPs と TiO₂の界面が重要な役割を果たしていることが報告されており⁽¹⁰⁾、効率的な全固体プラズモニック光電変換系の構築のためには TiO₂、AuNPs、NiO の間に緻密で強固な接触を形成することが重要だと推測される。

原子層堆積法(ALD)はサブモノレイヤーの精度で膜厚の均一性を制御し、複雑な三次元構造でも等方性のある成膜を可能にする手法である^(11,12)。これらの特性は各反応サイクル中に一定の膜厚増加をもたらす周期的な ALD プロセスの自己制限機構によるものである。本章では ALD を用いて緻密な NiO を成膜し、TiO₂/NiO の pn 接合と pn 接合界面に配置した AuNPs からなる全固体プラズモン光電変換デバイスを作製し、特性について検討した。

2.2 実験

本節では実験に使用した NiO/AuNPs/TiO₂ 構造の作製方法、作製したデバイスの構造評価、光学特性評価、光電変換特性評価の手法について述べる。

2.2.1 デバイス作製

n 型半導体として面方位(110)の TiO₂ 単結晶基板 (ルチル型, 0.05 wt% Nb-doped, 10×10×0.5 mm, フルウチ化学)を用いた。TiO₂ 基板をアセトン、メタノール、超純水でそれぞれ 3 分間超音波洗浄を行い、硝酸および 10% のフッ酸溶液で 10 分間浸漬した後、超純水で洗浄して窒素ブローで乾燥させた。続いて酸素雰囲気中でエキシマランプ (PC-01-H, エヌ工房) 照射により 5 分間基板を酸化させた。洗浄が完了した TiO₂ 基板には真空熱蒸着装置(SVC-700TMSG/7PS80, サンヨー電子)を用いて Au 薄膜を 0.2Å/s の速度で 3 nm 成膜し、その後 800°C の窒素雰囲気下で 1 時間のアニール処理を行い AuNPs を形成した。

AuNPs を担持した TiO₂ 基板には原子層堆積装置(SUNALE-R, PICOSUN)を用いて NiO 薄膜を 200 nm 成膜した。ALD の反応プロセスはニッケルアセチルアセトナート(Ni(acac)₂)とオゾンガスを交互に噴霧し、プロセスごとに 200 sccm のパージガスを流した⁽¹³⁾。パルス時間とパージ時間はそれぞれ Ni(acac)₂ で 2.0 秒と 3.0 秒、オゾンガスで 2.0 秒と 4.0 秒であった。NiO の成膜レートは、断面の SEM 像に基づいて 1 サイクルあたり 0.27 Å と推定された。AuNPs/TiO₂ 上に NiO 膜を成膜した後は 500°C の大気雰囲気下で 3 時間アニールした。

2.2.2 構造評価

TiO₂ 基板に作製した AuNPs の表面および断面構造は電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM, JSM-6700FT, 日本電子)を用いて観察した。AuNPs の粒度分布は SEM 画像からフリーソフト ImageJ (<http://rsb.info.nih.gov/ij/>)を使用して統計解析を行った。

NiO の結晶構造、配向性については X 線回折装置 (D8 Discover, Bruker) の二次元検出器を用いた。

作製したデバイスの NiO/AuNPs/TiO₂ 界面の断面図をエネルギー分散型 X 線分光法(EDS)と走査型透過電子顕微鏡法 (STEM, JEOL JEM-ARM 200F, 日本電子)で 200 kV で観察した。断面 STEM サンプルはイオンスライサ(EM-09100IS, 日本電子)により 6 kV および 2 kV の Ar イオンビームを用いて研磨した。アニーリング無しの断面 STEM サンプルは集束

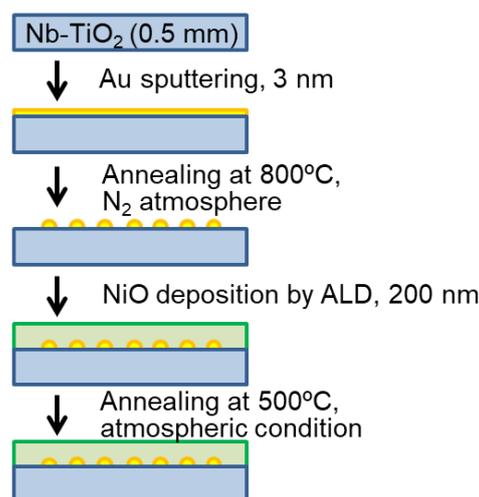


Figure 2.1 NiO/AuNPs/TiO₂ 構造の作製プロセス。

イオンビーム (FIB, JIB-4600F/HKD, 日本電子) により加速電圧 30 kV の Ga イオンビームにより作製した。

2.2.3 光学特性評価

NiO/AuNPs/TiO₂ の消光スペクトルは、紫外可視分光光度計 (UV-3100PC, 島津製作所) で測定した。

2.2.4 光電変換特性評価

光電変換特性の測定時には NiO 上に 4 nm の Au をスパッタリング装置(MPS-4000、アルバック) により成膜し、TiO₂ 基板の裏面には In-Ga 合金 (重量比 4:1) を塗布してオーミック接触を確保した後に Ag ペースト(D-550, 藤倉化成)を用いて Cu 箔(ニラコ)を貼り付け、それぞれ電極とした。電極の有効面積は、0.7×0.7cm²とした。

光電変換特性の測定時にはソーラーシミュレータ (WXS-156S-L2, AM1.5GMM、ワコム電創) を使用し、100mWcm⁻²の疑似太陽光スペクトル(Air Mass 1.5, AM 1.5)の光源を NiO 方向から照射した。電流密度-電圧(J - V) 特性と電流密度-時間(J - t) 特性は電気化学アナライザー (ALS/CH Instruments 870DH, ALS) を用いて測定した。可視光応答を得るためには 410 nm のカットオフ波長を持つロングパスフィルターを使用した。入射光に対する電流の外部変換効率(IPCE)アクションスペクトルの取得には、半値全幅(FWHM)が 15 nm 以下のバンドパスフィルターを使用した。

IPCE は式 2.1 ので与えられる。ここで、 J_{sc} は短絡電流密度、 P_{in} は入射光強度、 h はプランク定数、 c は光速、 e は電気素量、 λ は入射光波長である。

$$IPCE(\%) = \frac{J_{sc} hc}{P_{in} e \lambda} \times 100 \quad (2.1)$$

Figure 2.2 (b) は J - V 特性評価の指標を表した図である。 J_{sc} 、 V_{oc} はそれぞれ $V = 0$ (短絡)、 $J = 0$ (開放)時の電流密度と電圧であり、光電変換時に取り出すことの可能な電流と電圧の最大値を表している。 FF は式 2.2 で与えられ、 V_{oc} と J_{sc} の積に対する出力可能な最大電力の比を表している。励起キャリアの電極到達前の再結合等に由来する内部損失が小さいほど 1 に近い値となり、デバイス性能が良いとされる。

$$FF = \frac{V_{oc} \times J_{sc}}{P_{max}} \quad (2.2)$$

FF 低下の原因とされる内部損失はデバイス内部の直列抵抗(R_s)・並列抵抗(R_{sh})として Figure 2.2 (c)のような等価回路で表現される。

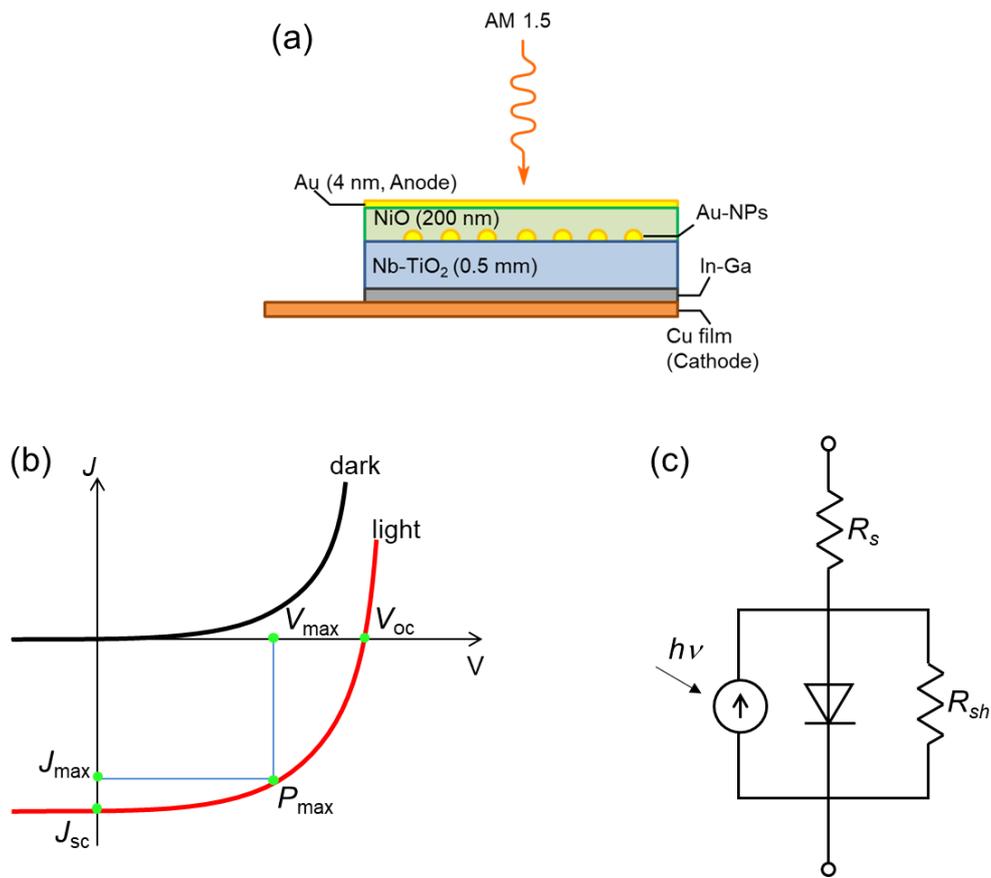


Figure 2.2 (a) 全固体プラズモン光電変換デバイスの模式図. (b) J - V 特性評価の指標. (c) 光電変換デバイスの等価回路図.

2.3 結果及び考察

TiO₂ 基板に作製した AuNPs の平均粒径は 12 nm、標準偏差は 4.5 nm であり、AuNPs による TiO₂ 基板の被覆率は 27.8 % と推定された(Figure 2.3)。

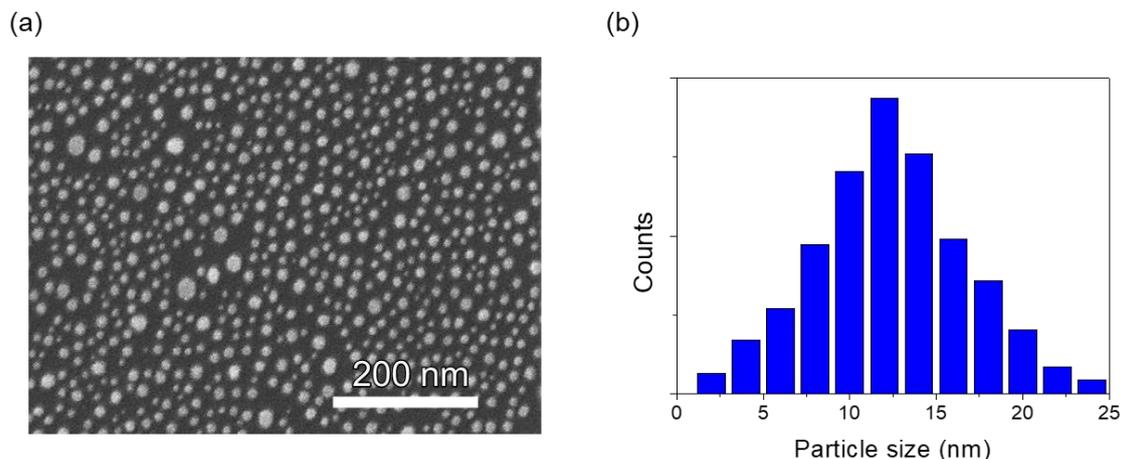


Figure 2.3 (a) AuNPs の SEM 像, (b) AuNPs の粒径分布ヒストグラム.

NiO/AuNPs/TiO₂ のエネルギーバンド図を Figure 2.4 に示す。プラズモニック光電変換デバイスの電荷分離機構は以下のように仮説が立てられる。AuNPs のバンド間/バンド内遷移またはプラズモン誘起近接場による TiO₂ の表面準位の電子励起の直後に電子が TiO₂ 伝導帯に転移する。この転移は TiO₂ の表面準位にトラップされる正孔を残し、その正孔は NiO の価電子帯に転移する。NiO の価電子帯とルチル型 TiO₂ の伝導帯との差は、報告されている値から 0.9eV と推定される⁽¹⁴⁾。

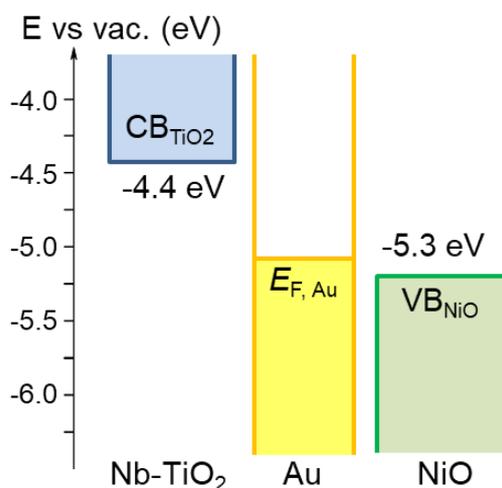


Figure 2.4 NiO/AuNPs/TiO₂ のエネルギーバンド図.

Figure 2.5(a)から、NiO の成膜後、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) バンドが広がり、長波長シフトしていることがわかる。これは AuNPs 周囲の媒質の屈折率変化によるものである。NiO 成膜後の LSPR バンドは 670 nm にピークを持つことがわかった。NiO 成膜後のアニーリングによるスペクトルシフトは見られなかった。また、NiO 上の 4 nm の Au 電極は、可視光の 90%以上が透過可能な十分な薄さであった(Figure 2.5(b))。

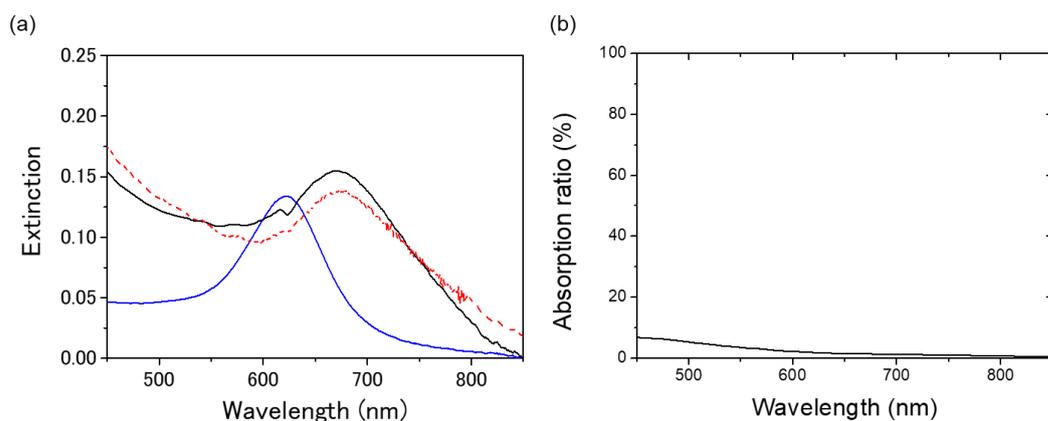


Figure 2.5. (a) AuNPs の消光スペクトル 青: AuNPs/TiO₂, 黒: NiO/AuNPs/TiO₂(アニール無し), 赤: NiO/AuNPs/TiO₂(アニール有り), (b) NiO/AuNPs/TiO₂ 上に 4 nm の Au を成膜する前後の透過率から計算された Au 電極の光吸収率。

Figure 2.6(a)はNiO成膜後のアニールの有無でのNiO/AuNPs/TiO₂構造のXRDスペクトルである。27.4°, 38.1°, 43.2°付近のそれぞれの明確に現れた回折ピークはTiO₂(110), Au(111), NiO(200)に起因する回折パターンと一致しており、ALDを使用してAuNPs/TiO₂基板上に結晶質のNiOを成膜することに成功した。NiO(200)のピークはアニール後にわずかに狭くなっており、FWHMは0.6°から0.5°に減少している。これはアニールによりNiO結晶の粒径が大きくなったことを示している。また、結晶方位に関する情報を表す χ 軸方向のXRDパターンは、Figure 2.6.(b)のように、アニールの有無による明らかな違いを示した。 χ 軸方向のNiO(200)ピークのFWHMはアニールにより5.3°から1.6°に減少しており、高温で結晶配向が高度に整列したことを示している。

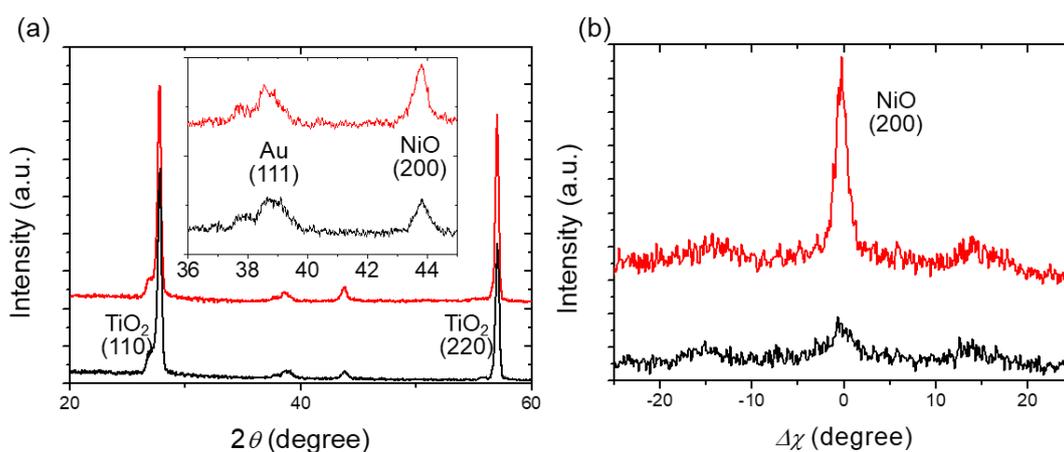


Figure 2.6 (a) NiO/ AuNPs/ TiO₂ の 2θ 軸の XRD スペクトルとその拡大図. (b) NiO (200) ピークの χ 軸方向分布. 黒はアニール無し, 赤はアニール有りを示す。

Figure 2.7 にアニール後の NiO/AuNPs/TiO₂ の断面 STEM 像を示す。STEM 像では NiO からなる柱状構造が明瞭に観察された。各柱の結晶方位は同じ方向に並んでおり、エピタキシャル成長により得られたものであることが示唆される。また、Figure 2.7(b)に示すように、Au と NiO の格子構造は一致しており、NiO と Au は原子レベルで結合していることがわかった。これらの結果から、Au と NiO の格子定数が一致しており、Au は NiO 成長の触媒として知られていることから、AuNPs 上に NiO の柱がエピタキシャル成長したことが示唆された^(15,16)。AuNPs の一部は NiO の柱に埋め込まれており、埋め込まれた AuNP と TiO₂ の間の厚さは約 2~7 nm であった(Figure 2.7(c))。

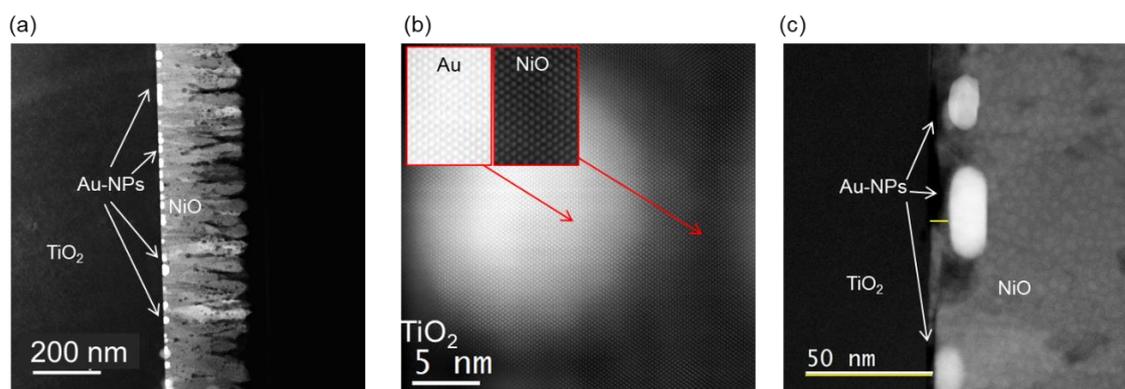


Figure 2.7 (a), (b), (c) アニール有りの NiO/AuNPs/TiO₂ の断面 HAADF-STEM 像. サンプルはイオンミリング法で作製.

また、Figure 2.8 のように、アニールを行わない NiO/AuNPs/TiO₂ の断面 STEM 像でも NiO の柱状構造が観察された。しかし、アニール無しでは NiO と TiO₂ との間の接着が比較的弱いため、STEM 測定前のイオンミリングプロセス中に NiO 層が TiO₂ 層から剥離された(Figure 2.8(a))。アニール無しのサンプルについてはイオンミリングの代わりに FIB 技術を用いて STEM 像及び EDS 像を取得したところ、アニール前には AuNPs が NiO 中に埋没し TiO₂ と離れていることはなく、Au と TiO₂ 基板との間に密接な接触が形成されている様子が観察された(Figure 2.8(b),(c))。これらの結果は、AuNPs の NiO 中への埋没は高温アニールプロセス中に生じていることを示唆しており、NiO と Au の格子整合に起因していると考えられる。材料の格子定数は Au 4.078、NiO 4.19、ルチル型 TiO₂ a 軸 4.594、c 軸 2.959 であり、格子不整合率は NiO/Au で 2.7%、TiO₂ a 軸/Au で 11.2%である。蒸着によって成膜しただけの Au と TiO₂ 間の接着力はあまり高くはない一方、Au と NiO は格子定数の一致により強固に接着しているため、アニールによって NiO の結晶粒径が大きく成長していく過程で NiO 膜内に引張応力が発生し、強固に接着している Au も一緒に動いていると推測される。

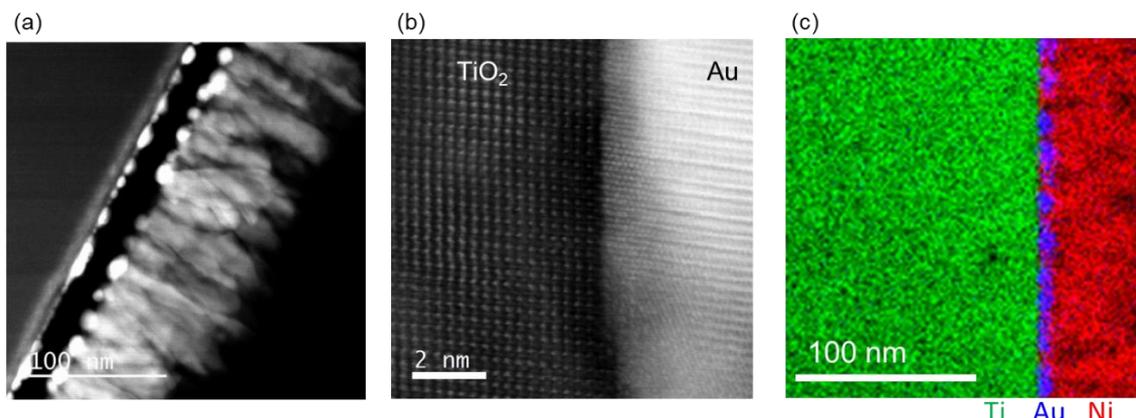


Figure 2.8 (a) アニール無しの NiO/ AuNPs/ TiO₂ の断面 HAADF-STEM 像. サンプルはイオンリング法で作製. (b) アニール無しの NiO/ AuNPs/ TiO₂ の断面 HAADF-STEM 像と (c) EDS 像. サンプルは FIB 法で作製.

NiO/AuNPs/TiO₂ 構造の全固体プラズモニック光電変換デバイスの J - V 特性を Figure 2.9 に示す。アニール無しの場合(Figure 2.9 (a))に比べてアニール後(Figure 2.9 (b))の AM1.5 照射時の開放電圧(V_{oc})は 0.56 V から 0.73 V に増加しており、この V_{oc} 増加は TiO₂ と NiO 間の強固な接着によるものであると考えられる。この結論はアニール中に界面の密着度が上昇したことを示唆する STEM の実験に基づくものであり、強固な接着の結果として広い空乏層が形成されていることが示唆された。また、LSPR のみの電荷分離に由来する可視光照射下での V_{oc} は、アニール無しで 0.40 V、アニール有りで 0.66V といずれの場合も高い値を示しており、このことからプラズモン誘起電荷分離による電子と正孔はそれぞれ TiO₂ 伝導帯と NiO 価電子帯に輸送されたと考えられる。一方、 J_{sc} 、 FF は Table 2.1.に示すように、アニール処理を行うことで減少した。 J - V 特性の形状の変化は、アニールによって NiO の直列抵抗が増加したことを示唆している⁽¹⁷⁾。実際、ノンドーピング TiO₂ 基板上に作製した NiO 薄膜の二端子抵抗は、アニールにより 0.9 k Ω /cm から 20 k Ω /cm 以上に増加したており、NiO の直列抵抗が増加したことが示唆される。直列抵抗増加の理由の一つは、Figure 2.10 (b)の SEM 画像に示されるように、NiO ピラーの粒界の空隙の大きさが増加したと推測される。

Table 2.1 種々の膜厚とドーピング濃度における NiO/AuNPs/TiO₂ の電気特性 (AM1.5 照射時)

	V_{oc}	J_{sc}	FF
	(V)	(μ A cm ⁻²)	
without annealing	0.56	108	0.55
with annealing	0.73	44	0.33

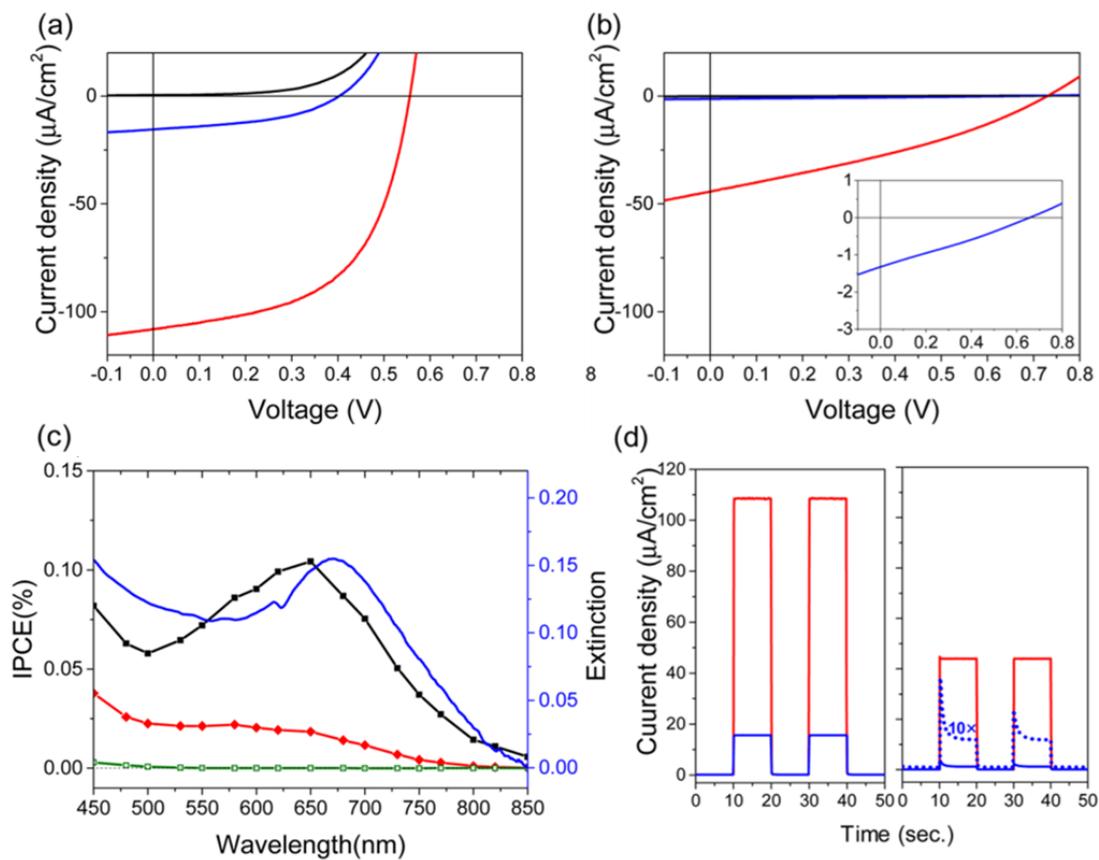


Figure 2.9 全固体プラズモン光電変換デバイスの光電変換特性. (a)はアニール無し, (b)はアニール有りの J - V 特性. 黒:は暗電流, 赤は AM1.5 照射下, 青は $\lambda > 410$ nm のロングパスフィルターを使用した AM1.5 照射下を示す. (c) IPCE アクションスペクトル. 黒はアニール無し, 赤はアニール有り, 緑は AuNPs 無し且つアニール無しのデバイスを示す. (d) (左)はアニール無し, (右)はアニール有りの J - t 特性. 赤は AM1.5 照射下, 青は $\lambda > 410$ nm のロングパスフィルターを使用した AM1.5 照射下を示す.

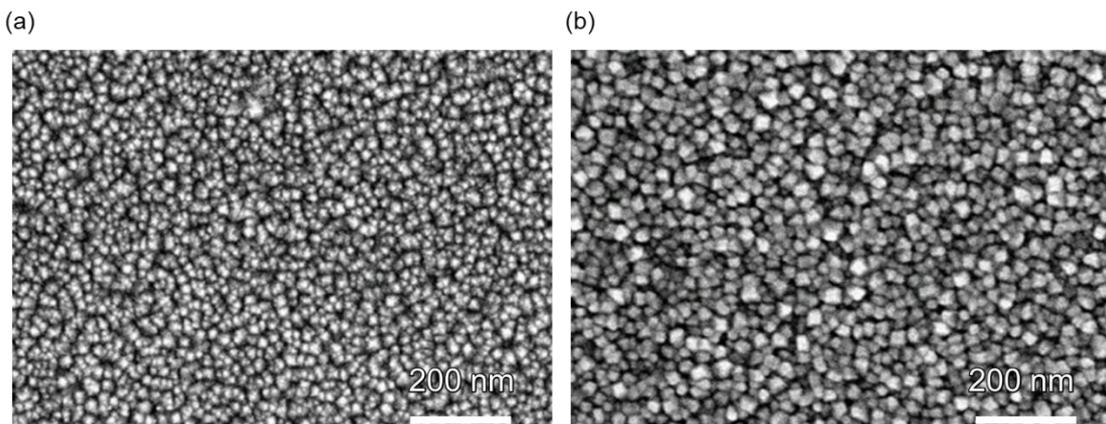


Figure 2.10 NiO/AuNPs/TiO₂ 構造の表面 SEM 画像. (a)アニール無し, (b)アニール有り.

Figure 2.9 (c)は、アニールの有無での、IPCE のアクションスペクトルを示す。IPCE のアクションスペクトルの形状とピーク波長は、いずれの場合も LSPR バンドの形状とほぼ一致していた。また、Figure 2.9(d)および Figure 2.11 に示すように、AuNPs を含まない NiO/TiO₂ 構造の場合には、可視光照射下ではほとんど光電流が観測されなかった。これらの結果より、可視光領域での光電変換に積極的に寄与しているのは、プラズモニックナノ構造による光散乱ではなく、LSPR 励起による電荷分離であることが示唆される。しかし、可視領域の光電流はアニール後に著しく減少している(Figure 2.9(d))。これらの結果と STEM の実験から、アニール時に生じる NiO 薄膜中への AuNP の埋没により、AuNP から TiO₂ への電子注入が抑制されていることが示唆され^(18, 19)、TiO₂, AuNPs, NiO の界面の密着状態が電子・正孔輸送過程において重要であることが明らかとなった。

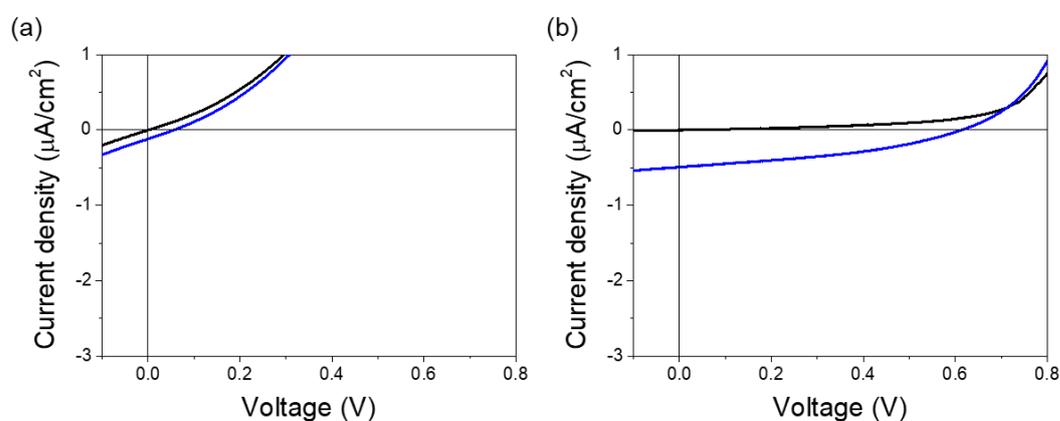


Figure 2.11 AuNPs 無しの NiO/ TiO₂ 構造の J - V 特性. (a) アニール有り, (b) アニール無し. 黒は暗電流, 青は $\lambda > 410$ nm のロングパスフィルターを使用した AM1.5 照射下を示す.

次に、全固体プラズモニック光電変換デバイスの耐久性を実証するために、アニール無しの NiO/ AuNPs/ TiO₂ 構造を AM1.5 の下で 3 日間連続照射した(Figure 2.12)。デバイスは封止していないにもかかわらず光電流は安定しており、3 日間ほとんど変化がなかった。また、長期照射実験後の可視光照射下での J - t 特性は、初期の状態と同じであった。このことから、NiO/TiO₂ の無機半導体および AuNPs は耐久性に優れ、長時間にわたって電荷分離性能の維持が可能であることがわかった。

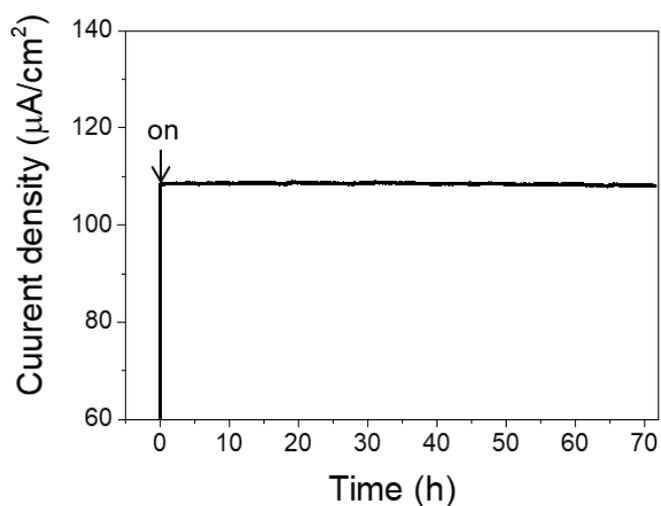


Figure 2.12 全固体プラズモン光電変換デバイスの光電流の照射時間依存性.

2.4 結言

AuNPs の自己組織化と ALD による NiO 薄膜を使用して、NiO/AuNPs/TiO₂ 構造の全固体プラズモニック光電変換デバイスでのプラズモン誘起の光電流を観測することに成功した。光電流応答は LSPR バンドとよく一致しており、LSPR 電荷分離から得られる V_{oc} は高い値を示した。ワイドバンドギャップな半導体材料である TiO₂、NiO では吸収できない可視光の波長域での光電変換を AuNPs によって実現しており、これらの結果はプラズモンの共鳴波長域を制御することによって任意の波長で安定な全固体光電変換デバイス作製が可能であることを示している。このデバイスは、分子増感剤や有機正孔輸送材料などの有機成分を含まないため、未封止の状態でも擬似太陽光に 3 日間連続暴露しても光電流の減少がほとんど認められず、極めて高い耐久性を持つプラズモン光電変換デバイスの作製に成功した。これらの結果は、ALD により作製した NiO 薄膜がプラズモニック光電変換デバイスにおける正孔輸送層として適していることを示している。また、全固体光電変換デバイスの構築は、電解質などの湿式材料とは異なり化学反応を伴わない電荷輸送が可能となるため、次章以降で述べる電荷分離の挙動解明にもつながる結果が得られた。

また、アニールの有無による光電変換特性の違いは NiO の結晶構造や NiO/AuNPs/TiO₂ の三相界面の形態変化と強く相関しており、プラズモン誘起電荷分離によって生じた電子と正孔の振る舞いは、固体媒質の微細構造に大きく影響されることを明らかにした。このプラズモニック光電変換デバイスの光電流やエネルギー変換効率の値は実用化にはまだ不十分であるが、プラズモン誘起電荷分離の詳細な機構、特に未解明であるホットホールの挙動や電荷分離が生じる駆動力についてさらに理解を深めることでエネルギー変換効率向上への指針が得られるものと期待される。次章では、この電荷分離の駆動力に pn 接合界面の空乏層による内部電界が影響を与えているのではないかと推測し、検討した結果について述べる。

2.5 参考文献

- (1) Nishijima, Y.; Ueno, K.; Yokota, Y.; Murakoshi, K.; Misawa, H. Plasmon-Assisted Photocurrent Generation from Visible to Near-Infrared Wavelength Using a Au-Nanorods/TiO₂ Electrode. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2031–2036.
- (2) Ueno, K.; Misawa, H. Plasmon-Enhanced Photocurrent Generation and Water Oxidation from Visible to Near-Infrared Wavelengths. *NPG Asia Mater.* **2013**, *5*, e61.
- (3) Yu, K.; Sakai, N.; Tatsuma, T. Plasmon Resonance-Based Solid-State Photovoltaic Devices. *Electrochemistry* **2008**, *76*, 161–164.
- (4) Reineck, P.; Lee, G. P.; Brick, D.; Karg, M.; Mulvaney, P.; Bach, U. A Solid-State Plasmonic Solar Cell via Metal Nanoparticle Self-Assembly. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4750–4755.
- (5) Koffyberg, F. P. p-Type NiO as a Photoelectrolysis Cathode. *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128*, 2476–2479.
- (6) He, J. J.; Lindstrom, H.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S. E. Dye-Sensitized Nanostructured p-type Nickel Oxide Film as a Photocathode for a Solar Cell. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8940–8943.
- (7) Agrawal, A.; Habibi, H. R.; Agrawal, R. K.; Cronin, J. P.; Roberts, D. M.; Caronpopowich, R.; Lampert, C. M. Effect of Deposition Pressure on the Microstructure and Electrochromic Properties of Electron-Beam-Evaporated Nickel–Oxide Films. *Thin Solid Films* **1992**, *221*, 239–253.
- (8) Hotovy, I.; Liday, J.; Spiess, L.; Sitter, H.; Vogrincic, P. Study of Annealed NiO Thin Films Sputtered on Unheated Substrate. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42*, L1178–L1181.
- (9) Surca, A.; Orel, B.; Pihlar, B. Sol-Gel Derived Hydrated Nickel Oxide Electrochromic Films: Optical, Spectroelectrochemical and Structural Properties. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **1997**, *8*, 743–749.
- (10) Shi, X.; Ueno, K.; Takabayashi, N.; Misawa, H. Plasmon-Enhanced Photocurrent Generation and Water Oxidation with a Gold Nanoisland-Loaded Titanium Dioxide Photoelectrode. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 2494–2499.
- (11) Yang, T. S.; Cho, W.; Kim, M.; An, K.-S.; Chung, T.-M.; Kim, C. G.; Kim, Y. Atomic Layer Deposition of Nickel Oxide Films Using Ni(dmamp)₂ and Water. *J. Vac. Sci. Tech. A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2005**, *23*, 1238–1243.
- (12) Lindahl, E.; Ottosson, M.; Carlsson, J. O. Atomic Layer Deposition of NiO by the Ni(thd)₂/H₂O Precursor Combination. *Chem. Vap. Dep.* **2009**, *15*, 186–191.
- (13) Utriainen, M.; Kröger-Laukkanen, M.; Niinistö, L. Studies of NiO Thin Film Formation by Atomic Layer Epitaxy. *Mater. Sci. Eng.: B* **1998**, *54*, 98–103.
- (14) Thimsen, E.; Martinson, A. B. F.; Elam, J. W.; Pellin, M. J. Energy Levels, Electronic Properties, and Rectification in Ultrathin p-NiO Films Synthesized by Atomic Layer Deposition. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 16830–16840.

- (15) Marre, K.; Neddermeyer, H. Growth of Ordered Thin Films of NiO on Ag(100) and Au(111). *Surf. Sci.* **1993**, 287-288, 995–999.
- (16) Koga, K.; Hirasawa, M. Gas-Phase Generation of Noble Metal-Tipped NiO Nanorods by Rapid Thermal Oxidation. *Mater. Res. Exp.* **2014**, 1, 045021.
- (17) Sarker, S.; Seo, H. W.; Kim, D. M. Calculating Current Density-Voltage Curves of Dye-Sensitized Solar Cells: A Straight-Forward Approach. *J. Pow. Sour.* **2014**, 248, 739–744.
- (18) Nelson, J. J.; Amick, T. J.; Elliott, C. M. Mass Transport of Polypyridyl Cobalt Complexes in Dye-Sensitized Solar Cells with Mesoporous TiO₂ Photoanodes. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 18255–18263.
- (19) Xiang, W.; Huang, F.; Cheng, Y. B.; Bach, U.; Spiccia, L. Aqueous Dye-Sensitized Solar Cell Electrolytes Based on the Cobalt(II)/(III) tris(bipyridine) Redox Couple. *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 121–127.

第3章 プラズモン誘起電荷分離の NiO/AuNPs/TiO₂ 三相界面におけるホール輸送の挙動における半導体物性の影響の解明

3.1 緒言

前章では、安定性に優れた無機材料である NiO が全固体プラズモニック光電変換デバイスのホール輸送層として機能することを実証し、NiO/AuNPs/TiO₂ の三相界面が密に接していることが重要であることを明らかにした。しかしながら、この三相界面内で行われる電荷の分離がどのような駆動力によって生じているのかは未だ明らかになっていないことが課題として挙げられる。

プラズモン誘起電荷分離過程のうち、金属と n 型半導体、特に Au/TiO₂ 界面で形成されるショットキー障壁を超えて伝導帯へ輸送されるホットエレクトロンについては広く研究されており^(1,2)、またその際に生じる正孔は水を酸化する能力を持つことが報告されている⁽³⁻⁶⁾。この場合、注入された電子は金属に戻り、残りの正孔と再結合する可能性があるため⁽⁷⁾、逆電子移動を防ぐには、電子と正孔を空間的に分離するためのホットホールの輸送が重要となる。

Figure 3.1 (a)に示すように、NiO の価電子帯上端のエネルギー準位(-5.3 eV)⁽⁸⁾は、Au のフェルミ準位(約-5.0 eV)と近すぎるためショットキー接合をほとんど形成しないと考えられ、ショットキー障壁がなければ原則として Au と NiO 間での電荷分離は困難である。そのため我々は、金属-半導体のショットキー障壁に加えて、pn 接合間の局所電場が AuNPs から NiO へのホール輸送に重要な役割を果たしているのではないかと推測した。

本章ではこの仮説を検証するため、膜厚やドーピング濃度が異なる膜の組成および構造を正確に定義することができるパルスレーザー堆積法(PLD)を用いて作製したノンドープまたはリチウム(Li)ドープ NiO 膜を使用し、NiO/AuNPs/TiO₂ 構造の半導体物性と光電変換特性を系統的に調査した。

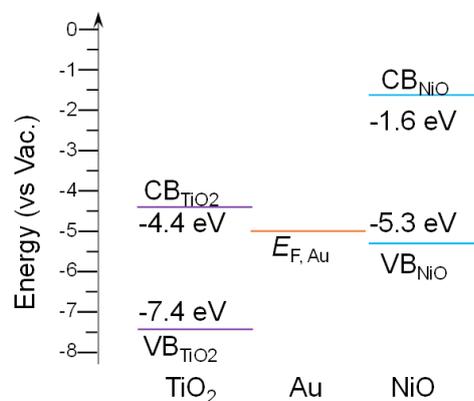


Figure 3.1 NiO, Au, TiO₂ のエネルギーダイアグラム.

3.2 実験

本節では実験に使用した Li-doped NiO の作製方法、NiO/AuNPs/TiO₂ 構造のデバイスの作製方法、およびその評価方法について述べる。また、TiO₂ 上の AuNPs の構造観察、デバイスの光学特性および光電変換特性の評価については前章 2.2.3 および 2.2.4 に示した方法と同様の方法で行った。

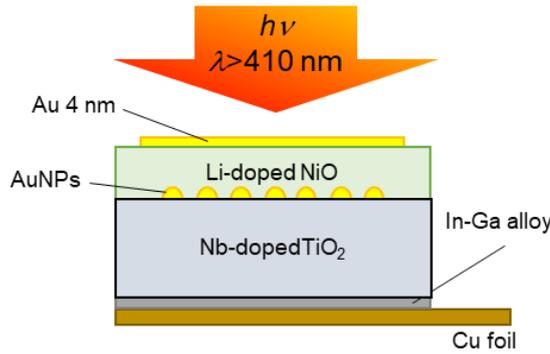


Figure 3.2 NiO/AuNPs/TiO₂ 構造の模式図

3.2.1 Li-doped NiO ターゲット作製

NiO はノンドープの場合でも Ni²⁺と Ni³⁺の不定比から正孔が生じ p 型半導体として機能するが、ノンドープの状態では Ni³⁺の割合を制御することは非常に困難である。NiO は p 型のドーパントとして Li をドーピングすることでアクセプター密度が増加することが知られており⁽⁹⁻¹¹⁾、本研究では Li ドープによって NiO 内のアクセプター密度の制御を試みた。

Li₂CO₃ 粉末 (99.99%, 高純度化学研究所) と NiO 粉末 (99.97%, 高純度化学研究所) を混合し、大気雰囲気下 750°C で 10 時間煅焼した後、PLD 用ターゲットとして成形し 900°C の大気雰囲気下で 10 時間焼成することにより、p 型ドーパントとして Li をドープした NiO の PLD 用ターゲットを作製した。この際の反応は式 3.1 及び 3.2 で表される。

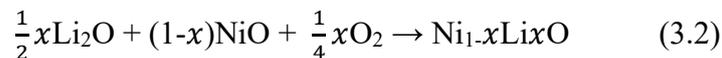
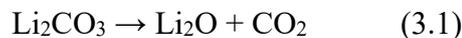


Figure 3.3 は、0~10at%の Li をドープした NiO ターゲットから得られた粉末 XRD パターン(Cu Kα, リガク RINT-2000)のピークを示している。Figure 3.3(a)では、Li₂CO₃(最大ピーク: 31.79°)⁽¹²⁾及び Li₂O(最大ピーク: 33.61°)⁽¹³⁾に由来するピークは観察されておらず、NiO 由来のピークのみが検出されたことから、煅焼後の粉末に Li₂CO₃ 及び Li₂O は残存しておらず、Li は NiO に固溶したものと考えられる。さらに、Figure 3.3(b)に示す NiO(200)の回折ピークの拡大図では、Li のドープ濃度が高くなるにつれてピーク位置が高角度側にシフトしてい

る。回折ピークの高角度シフトは NiO の格子が小さくなっていることを意味しており、これはイオン半径 0.069 nm の Ni²⁺イオンが 0.059 nm の Li⁺イオンによって置換されたことを示唆している。これらの結果から NiO に Li がドーピングされていることが示された。

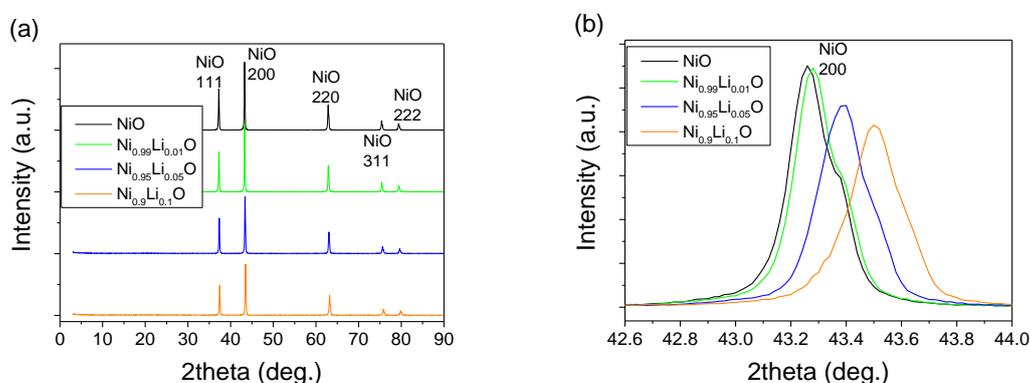


Figure 3.3 (a) Li-NiO 粉末の XRD パターン, (b) NiO (200) ピークの拡大表示.

3.2.2 デバイス作製

n 型半導体として面方位(001)の TiO₂ 単結晶基板 (ルチル型, 0.05 wt% Nb-doped, 10×10×0.5 mm, フルウチ化学)を用いた。TiO₂ 基板をアセトン、メタノール、超純水でそれぞれ 3 分間超音波洗浄を行い、硝酸および 10%のフッ酸溶液で 10 分間浸漬した後、超純水で洗浄して窒素ブローで乾燥させた。続いて酸素雰囲気中でエキシマランプ (PC-01-H, エヌ工房) 照射により 5 分間基板を酸化させた。洗浄が完了した TiO₂ 基板には真空熱蒸着装置(SVC-700TMSG/7PS80, サンヨー電子)を用いて Au 薄膜を 0.1Å/s の速度で 3 nm 成膜し、その後 800°C の窒素雰囲気下で 1 時間のアニール処理を行い AuNPs を形成した。

AuNPs を担持した TiO₂ 基板には、KrF (λ=248 nm)エキシマレーザーのパルスレーザー堆積装置(PAC-LMBE, PASCAL)を用いてノンドーピングおよび Li ドーピングの NiO を成膜した。NiO 膜は、1.0×10⁻² Pa の酸素分圧(P_{O2})、1.35 J cm⁻² pulse⁻¹ のレーザーパワー、200°C の温度で成膜した。

3.3 結果及び考察

TiO₂ 基板に作製した AuNPs の平均粒径は 14.6 nm (Fig3.4 (a))であり、NiO 成膜後には約 680 nm のピーク波長を持つ LSPR バンドを示した(Fig3.4 (b))。LSPR のピーク波長が TiO₂ 上の AuNPs について報告されたもの⁽⁵⁾と比較して比較的長いのは、AuNPs を覆う NiO の屈折率が大きいためである。

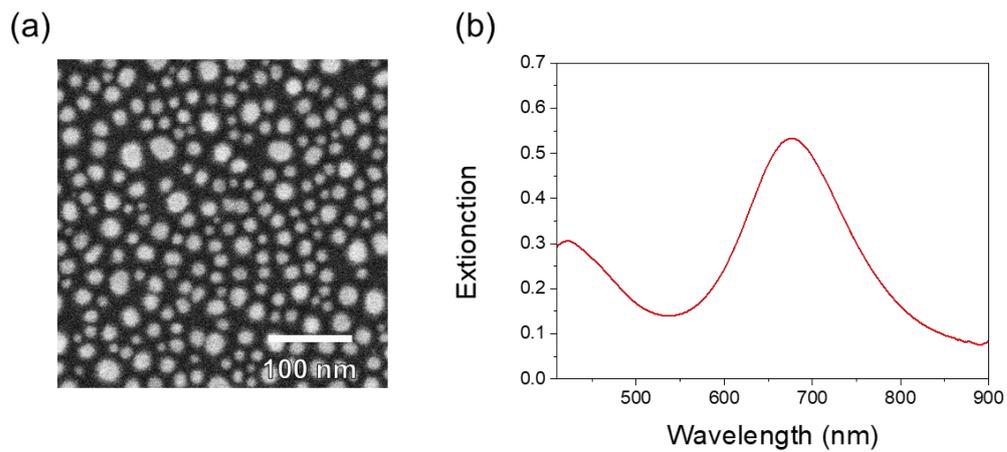


Figure 3.4 (a) AuNPs の SEM 像, (b) NiO/AuNPs/TiO₂ 構造の消光スペクトル.

Figure 3.5 は、NiO 膜厚とドーピング濃度を変えた場合の NiO/AuNPs/TiO₂ の J - V 特性を示したものである。Figure 3.5 (a)~(c)に示すように、ノンドープの NiO の場合、 V_{oc} は膜厚の増加に伴い増加した。しかし、膜厚 200 nm (Figure 3.5(c))の NiO の光電流は 100 nm (Figure 3.5(b))よりも小さかった。さらに、NiO に 0.1 at%の Li をドーピングすると光電流が増加した(Figure 3.5(d))。

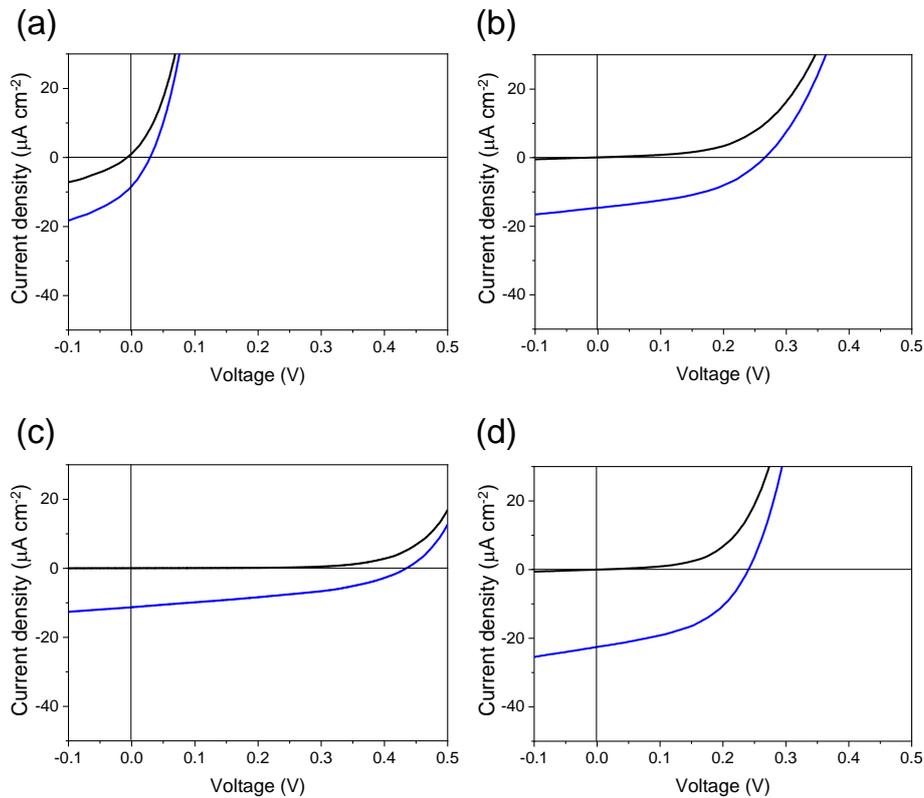


Figure 3.5 NiO/AuNPs/TiO₂ 構造の J - V 特性. 黒: は暗電流, 青は $\lambda > 410$ nm のロングパスフィルターを使用した可視光照射時を示す. (a) Non-doped NiO, 膜厚 50 nm, (b) Non-doped NiO, 膜厚 100 nm, (c) Non-doped NiO, 膜厚 200 nm, (d) 0.1 at% Li-doped NiO, 100 nm.

また、光電流が LSPR 誘起のホットキャリアに由来するという証拠を得るために、NiO/AuNPs/TiO₂ 構造の IPCE 作用スペクトルを取得し(Figure 3.6 (a))、対照試料として AuNPs を含まない NiO/TiO₂ の J - V 特性も測定した(Figure 3.6 (b))。AuNPs を含まない構造では Figure 3.5 に比べて可視光照射下での光電流は著しく低下しており、AuNPs を含む場合の IPCE の作用スペクトルのピークは LSPR バンドと重なっていることから、可視光照射下での光電流は LSPR によって誘起されたホットキャリアに由来することが確認された。LSPR バンドと比較した IPCE 作用スペクトルスペクトルの短波長シフトは、ホットキャリアの励起エネルギーに関係している。より波長の短い LSPR の近接場によって励起されたホット電子とホールは、より大きな熱力学的ポテンシャル⁽¹⁴⁾を持っており、そのエネルギーを失う前に効率的に n 型と p 型半導体に分離されていると思われる。

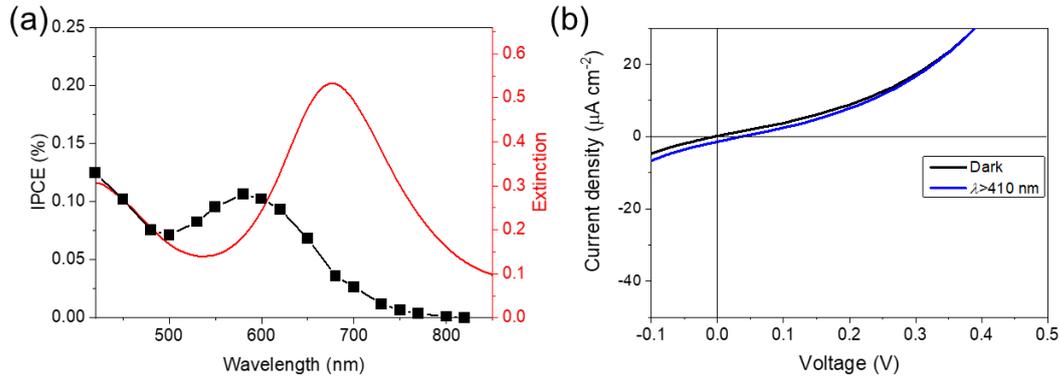


Figure 3.6 (a) NiO/AuNPs/TiO₂ 構造の消光スペクトルと IPCE 作用スペクトル(Non-doped, 膜厚 100 nm), (b) AuNPs 無しの NiO/TiO₂ 構造の J - V 特性. 黒:は暗電流, 青は $\lambda > 410$ nm のロングパスフィルターを使用した可視光照射時を示す. (Non-doped NiO, 膜厚 100 nm).

Figure 3.5 の NiO の物性による光電流の増減は、pn 接合の順方向特性に見られる直列抵抗値の違いにより説明できる。材料の抵抗率が一定の場合、抵抗値はその厚さに比例し、また、Li ドーピングにより NiO のキャリア密度を高めると抵抗値は減少する。一方、 V_{oc} の変化を説明するためには、AuNPs が配置された TiO₂ と NiO の pn 接合の空乏層幅(x_{pn})と拡散電位(V_D)について議論する必要がある。

平衡状態にある pn 接合の理想的な V_D と x_{pn} は、式 3.3-3.6 で定義される⁽¹⁵⁾。

$$\begin{aligned} V_D &= V_{D1} + V_{D2} \\ &= \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{N_{D1}}{n_{i1}} \right) + \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{N_{A2}}{n_{i2}} \right) = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{N_{D1}N_{A2}}{n_{i1}n_{i2}} \right) \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$x_{pn} = x_p + x_n \quad (3.4)$$

$$x_n = \sqrt{\frac{2N_{A2}\epsilon_1\epsilon_2(V_D - V)}{qN_{D1}(\epsilon_1N_{D1} + \epsilon_2N_{A2})}} \quad (3.5)$$

$$x_p = \sqrt{\frac{2N_{D1}\epsilon_1\epsilon_2(V_D - V)}{qN_{A2}(\epsilon_1N_{D1} + \epsilon_2N_{A2})}} \quad (3.6)$$

ここで、 V_{D1} および V_{D2} はそれぞれ n 型および p 型半導体で形成される拡散ポテンシャルを表し、 n_{i1} および n_{i2} はそれぞれ n 型および p 型半導体のフェルミ準位および有効状態密度によって決定される真性キャリア密度を表し、 N_{D1} 、 N_{A2} はそれぞれ n 型および p 型半導体のドナー密度、アクセプター密度を表す。 ϵ_1 および ϵ_2 はそれぞれ n 型および p 型半導体の誘電率を表し、 k 、 q 、 T はそれぞれボルツマン定数、電気素量、絶対温度を表す。

上述したように、AuNPs と NiO の界面では、ホットホールを分離するためのショットキー障壁とその電界は高くないが、Figure 3.5 には光電流と光起電力が明確に現れている。これらの結果より、LSPR によって誘起されるホットキャリアに由来する光電変換特性は、TiO₂ と NiO の pn 接合の影響を強く受けていることが示唆される。これは Figure 3.7 に示すように、LSPR 励起に続いて生成されたホット電子とホールが、金属-半導体間のショットキー接合よりも pn 接合の空乏層の局所的な電界によって分離されていることが推測される。Figure 3.7(b)は、TiO₂ のドナー密度(N_{D1})と NiO のアクセプター密度(N_{A2})が釣り合っている場合の空間電荷分布とエネルギーダイアグラムである。この場合、空乏層は TiO₂ 層と NiO 層に均一に分布している。NiO の物理的な厚さが NiO 層の理想的な空乏層幅(x_p)よりも薄い場合、空乏層を形成する再結合は平衡に達しない(Figure 3.7(a))。この場合、実際の拡散ポテンシャルは式 3.3 から計算した値よりも小さくなる。一方、 N_{A2} が増加すると Figure 3.7(c)の様に x_p は薄くなり、この場合 N_{D1} は変化せず、NiO の過剰な正孔は再結合に参加しないため、Figure 3.7(c)の V_D は Figure 3.7(b)と同じである。

実際、NiO 層を薄くした場合の NiO/AuNPs/TiO₂ の V_{oc} (Figure 3.5(a)では 0.03 V)は、厚くした場合の V_{oc} (Figure 3.5(b)では 0.27 V)に比べて非常に小さくなっている。さらに、0.1 at% Li ドープ NiO を用いた NiO/AuNPs/TiO₂ の V_{oc} (Figure 3.5(d)では 0.24 V) は、ノンドープの NiO を用いた場合とほぼ同じであった。これらの結果は、Figure 3.7の模式図とよく一致している。膜厚 200 nm の NiO を使用した場合(Figure 3.5(c))の高い V_{oc} は、より厚い材料によってリーク電流を抑制したためと説明できる。その結果として並列抵抗が増加し、整流特性が改善されている。

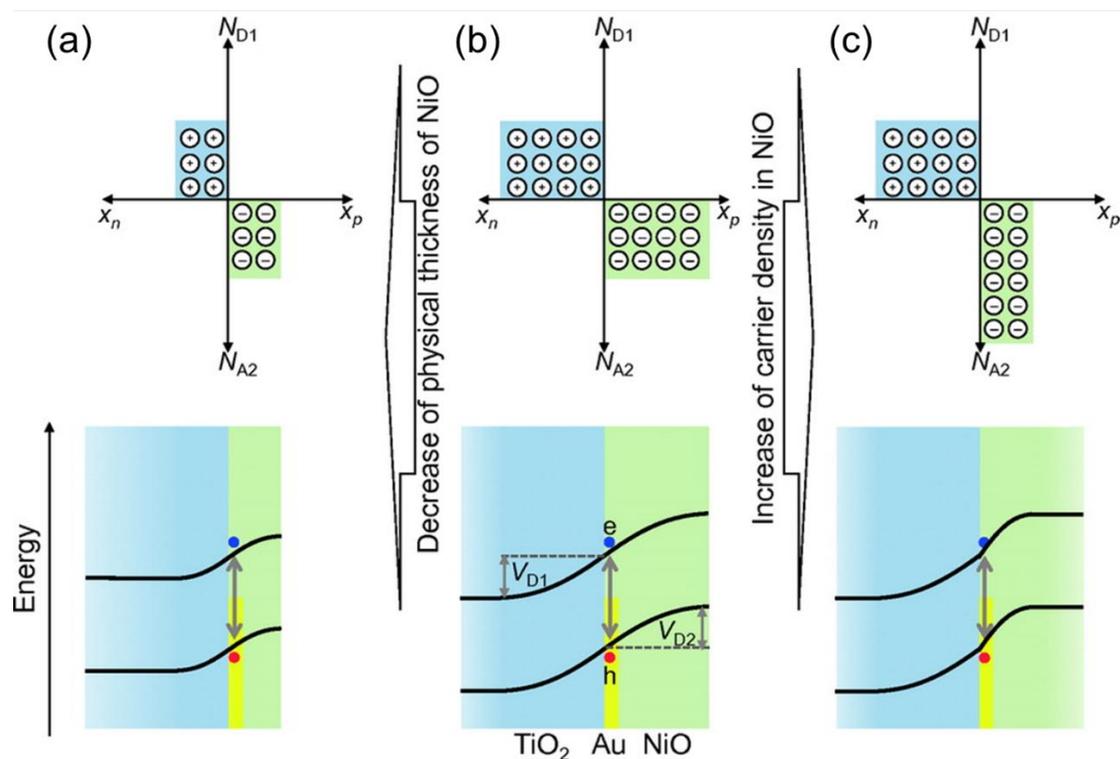


Figure 3.7 空間電荷分布の模式図(上)と NiO/AuNPs/TiO₂ のエネルギーバンド図(下). 正と負の符号はそれぞれ電子と正孔の再結合によって形成されたドナーイオンとアクセプターイオンの空間電荷. ここでは TiO₂ と NiO のバンド不連続は無視して表している.

以上の議論は、ホットキャリアの電荷分離が pn 接合の局所的な電界によって生じているという仮説を支持する。この知見は、電荷分離効率がプラズモニック NP の周辺材料によって制御されていることを示唆しており、pn 接合の局所電場に関する従来の理論は、プラズモニック金属を含む三相複合系にも適用可能である。

最後に、全構造の V_{oc} , J_{sc} , FF を Table 3.1. にまとめた。上述したように、直列抵抗と並列抵抗は半導体の厚みが増すにつれて増加し、Li ドーピングによるキャリア濃度の増加は、直列抵抗を減少させる。その結果、0.1at% の Li ドープ NiO を用いた NiO/AuNPs/TiO₂ が最も高い FF を示した。

Table 3.1. 種々の膜厚とドーピング濃度における NiO/AuNPs/TiO₂ の電気特性

Li concentration in NiO (at%)	NiO thickness (nm)	V_{oc} (V)	J_{sc} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	FF
0	50	0.03	8	0.29
0	100	0.27	15	0.44
0	200	0.43	11	0.41
0.1	100	0.24	23	0.46

3.4 結言

本章では、厚さとドーピング濃度を変えた NiO と TiO₂ の pn 接合界面に AuNPs を配置した NiO/AuNPs/TiO₂ 構造を作製し、ホットキャリア分離による光電変換特性が AuNPs の周囲の材料に強く依存していることがわかった。特に、AuNPs から NiO へのホール分離の主な駆動力は、Au と NiO 間のショットキー接合だけでなく、TiO₂ と NiO の pn 接合の局所的な電場であることが系統的な結果から示唆され、pn 接合界面にプラズモニック金属を含む複合系においても従来の半導体 pn 接合の局所電場に関する理論が適用可能であることを明らかにした。

pn 接合によるホットキャリア分離の能動的な制御は、プラズモニックデバイスを設計するための新たな指針となる。例えば、n 型および p 型半導体のキャリア濃度は、所望の光電圧または酸化還元エネルギーを得るために調整できる。また、プラズモン誘起ホットキャリアの寿命が非常に短く、従来のプラズモン系では容易に再結合してしまうため、ホットキャリアを空間的に分離することは太陽電池としての発展だけでなく人工光合成などの LSPR を利用した光反応系の効率向上に貢献する可能性がある⁽¹⁶⁻¹⁸⁾。

3.5 参考文献

- (1) F. P. Garcia de Arquer, A. Mihi, D. Kufer, G. Konstantatos, Photoelectric Energy Conversion of Plasmon-Generated Hot Carriers in Metal-Insulator-Semiconductor Structures. *ACS Nano* **2013**, *7*, 3581-3588.
- (2) C. Clavero, Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices. *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 95-103.
- (3) Y. Nishijima, K. Ueno, Y. Kotake, K. Murakoshi, H. Inoue, H. Misawa, Near-Infrared Plasmon-Assisted Water Oxidation. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1248-1252.
- (4) X. Shi, K. Ueno, T. Oshikiri, Q. Sun, K. Sasaki, H. Misawa, Enhanced water splitting under modal strong coupling conditions. *Nat. Nanotechnol.* **2018**, *13*, 953-958.
- (5) X. Shi, K. Ueno, N. Takabayashi, H. Misawa, Plasmon-Enhanced Photocurrent Generation and Water Oxidation with a Gold Nanoisland-Loaded Titanium Dioxide Photoelectrode. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 2494-2499.
- (6) T. Oshikiri, K. Ueno, H. Misawa, Ammonia photosynthesis via an association pathway using a plasmonic photoanode and a zirconium cathode. *Green Chem.* **2019**, *21*, 4443-4448.
- (7) A. Furube, L. Du, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya, Ultrafast Plasmon-Induced Electron Transfer from Gold Nanodots into TiO₂ Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14852-14853.
- (8) Thimsen, E.; Martinson, A. B. F.; Elam, J. W.; Pellin, M. J. Energy Levels, Electronic Properties, and Rectification in Ultrathin p-NiO Films Synthesized by Atomic Layer Deposition. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 16830-16840.
- (9) F. J. Morin, Electrical Properties of NiO. *Phys. Rev.* **1954**, *93*, 1199.
- (10) W. Shin, N. Murayama, Li-Doped Nickel Oxide as a Thermoelectric Material. *J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, L1336.
- (11) T. Kamiya, H. Ohta, M. Kamiya, K. Ueda, M. Hirano, H. Hosono, Li-doped NiO epitaxial thin film with atomically flat surface. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 3, 913
- (12) H. E. Swanson, H. F. McMurdie, M. C. Morris, and E. H. Evans, Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. *Monogr.* **1970**, *25*, 1, 25
- (13) H. E. Swanson, H. F. McMurdie, M. C. Morris, and E. H. Evans, Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. *Monogr.* **1962**, *25*, 8, 42
- (14) R. Sundararaman, P. Narang, A. S. Jermyn, W. A. Goddard III, H. A. Atwater, Theoretical predictions for hot-carrier generation from surface plasmon decay. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5788.
- (15) S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices, Third Edition*. Editor, Wiley, California, **2006**.
- (16) H. Harutyunyan, A. B. Martinson, D. Rosenmann, L. K. Khorashad, L. V. Besteiro, A. O. Govorov, G. P. Wiederrecht, Anomalous ultrafast dynamics of hot plasmonic electrons in nanostructures with hot spots. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 770-4.
- (17) C. Boerigter, U. Aslam, S. Linic, Mechanism of Charge Transfer from Plasmonic Nanostructures

to Chemically Attached Materials. *ACS Nano* **2016**, *10*, 6108-15.

- (18) J. G. Liu, H. Zhang, S. Link, P. Nordlander, Relaxation of Plasmon-Induced Hot Carriers. *ACS Photonics* **2017**, *5*, 2584-2595.

第4章 局在表面プラズモン共鳴を用いた利用した光誘起極性スイ

ッチングデバイスの構築

4.1 緒言

前章までに、プラズモン誘起電荷分離を利用した光電変換デバイスの動作原理とその制御因子について理解を深め、その中でも半導体中のキャリアがプラズモン誘起光電変換デバイスの電荷移動に強く影響を与えることを明らかにした。これを利用すれば、半導体中のキャリア移動度の制限によってデバイス中での電荷移動や蓄積を制御することで、光電変換デバイスの静的な特性に基づく太陽電池のみならず、整流性などの電気特性をアクティブに制御可能なデバイスに応用可能であることを着想した。本章では電子と正孔のキャリア移動度の違いを利用することで整流特性を変化させ、光電流の極性の切り替えを可能とする光電変換デバイスの応用と、そのキャリア輸送機構についての検討について述べる。

プラズモン誘起電荷分離によく利用される TiO_2 のうち、アナターゼ型の結晶中での正孔の移動度は電子の移動度よりはるかに小さいことが知られている^(1,2)。また、半導体中にキャリアをトラップすることで整流特性は変調可能であり⁽³⁾、整流特性をオーミックへと変化させることで、非常に小さな印加電圧でオーミック電流を容易に増強できることが報告されている⁽⁴⁾。これにより、紫外光を照射することで TiO_2 中に正孔を蓄積させながら、AuNP のフェルミ準位を変化させることで、小さな印加電圧で逆光電流極性を得ることができる。本章では、成膜条件を変えて TiO_2 薄膜を作製し、報告されている TiO_2 よりも1桁小さい移動度を持つ条件を見出した⁽⁵⁾。プラズモニック光電変換デバイスの n 型半導体として移動度制限型 TiO_2 (Mobility Limited TiO_2 , ML- TiO_2) を採用し、照射波長と印加電圧の2つの入力パラメータを用いて、電流極性を能動的に制御することについて述べる。このようなマルチパラメータで制御可能なスイッチングは、マルチチャンネルの波長センサーや論理ゲートへの応用が期待される。

4.2 実験

4.2.1 デバイス作製

KrF ($\lambda=248$ nm)エキシマレーザーのパルスレーザー堆積装置(PLD)(PAC-LMBE, PASCAL)を用いて、 TiO_2 導電層、ML- TiO_2 、NiO を成膜した。基板には(100)LaAlO₃単結晶基板(10×10×0.5 mm³, 信光社)を用いて、アセトン、メタノール、超純水でそれぞれ3分間超音波洗浄を行い、窒素ブローで乾燥させたのちに PLD プロセスを行った。LaAlO₃ 基板の上に 6 at% の Nb をドーブした TiO_2 を、酸素分圧(P_{O_2}) 1.3×10^{-3} Pa、温度 500 °C、レーザー強度 1.25 J cm^{-2} の条件で TiO_2 導電層として 50 nm の膜厚で成膜した。 TiO_2 導電層上には、他の層の成膜を

防ぐため部分的にマスクを施した後に ML-TiO₂ として 0.01 at% Nb-doped TiO₂ を厚さ 10 nm または 110nm、P_{O2} が 10 Pa、温度 500 °C、レーザー強度 1.25 Jcm⁻² にこの条件で成膜した。続いて ML-TiO₂ 層の表面に 3 nm の Au 薄膜を 1 Å/s の蒸着速度でヘリコンスパッタリング (MPS-4000, ULVAC) によって成膜し、AuNPs を作製するために窒素雰囲気下 800°C で 1 時間アニール処理を行った。AuNPs を担持した ML-TiO₂ 層上には、厚さ 100 nm の 0.01 at% Li doped NiO を P_{O2} が 1.0×10⁻² Pa の P_{O2}、200°C、1.35 Jcm⁻² のレーザー出力で成膜した。

4.2.2 構造評価

二次元検出器を備えた X 線回折装置(XRD)(Cu K α , D8 Discover, Bruker)を用いて、TiO₂ および NiO の結晶性および結晶配向を調べた。ML-TiO₂ の逆格子空間マッピングは、高分解能 XRD(Cu K α ₁, ATX-G, リガク)を用いて取得した。また、ML-TiO₂ 層の表面と AuNPs は、前章までと同様に FE-SEM(JSM-6700FT, 日本電子)を用いて観察した。

4.2.3 光学特性評価

紫外可視分光光度計(UV-3100PC、島津製作所)を用いて、半導体薄膜および AuNPs の消光スペクトルを測定した。

また、紫外光及び可視光照射下における AuNPs のプラズモン共鳴スペクトルの測定は、以下のセットアップを用いて行った⁽⁶⁾。半値全幅(FWHM)が 15 nm 以下のバンドパスフィルターを使用して水銀ランプからの 350 nm の単色光を ML-TiO₂ 側に照射し、AuNPs の LSPR および ML-TiO₂ を励起した。同時にハロゲンランプ(TH4-100, オリンパス)からの入射光を、倒立顕微鏡(IX71, オリンパス)を介してデバイスの NiO 側に照射し、その透過光を分光器(SpectraPro-300i、アクトニリサーチ社)を通してコールド CCD 光検出器(LN/CCD-1340/400-EB, プリンストンインスツルメント社)で分析した。

4.2.4 光電変換特性評価

光電変換特性の評価時には NiO 上に厚さ 4 nm の Au をスパッタリング(MPS-4000, アルバック)して陰極を作製した。陽極側の作製は、マスクで保護していた TiO₂ 導電層部分に In-Ga 合金(重量比 4:1)を塗布してオーミック接触を確保した後、Ag ペースト(D-550, 藤倉化成)を用いてした Cu 箔(ニラコ)を貼り付けて電極とした。電極の有効面積は、0.7×0.7cm² である。

NiO 側から光を照射した場合には、陽極と陰極の端子をそれぞれ Cu 箔と Au 薄膜に接触させ(Figure 4.1(a))、一方、ML-TiO₂ 側から光を照射した場合には、Au 薄膜が触れる Cu 箔を介して陰極端子を接触した(Figure 4.1(b))。

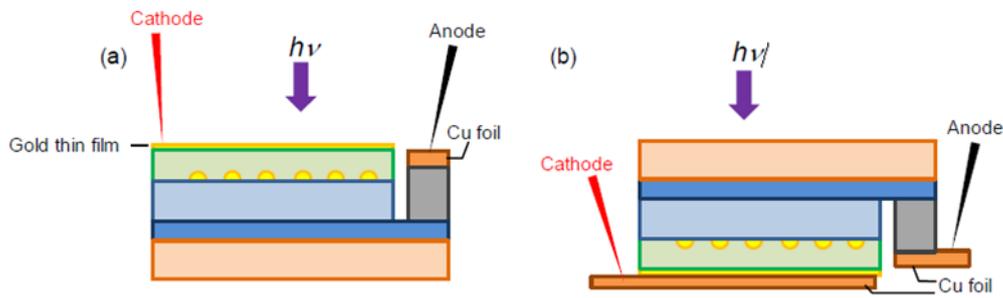


Figure 4.1 厚さ 110 nm の ML-TiO₂ 層のデバイス構造と測定構成の模式図. 入射光は(a) NiO 側と (b) ML-TiO₂ 側からそれぞれ照射.

$J-V$ 特性および $J-t$ 特性は半導体パラメータアナライザ(B1500A, キーサイト・テクノロジーズ)を用いて室温で測定した。光源はソーラーシミュレータ(WXS-156S-L2、AM1.5GMM、ワコム電創)を使用し、100 mWcm⁻²で AM1.5 の条件下で測定を行った。可視光と紫外光の応答や、IPCE の作用スペクトルを得る際には、FWHM 15 nm 以下のバンドパスフィルターを使用した。

TiO₂ の抵抗率、キャリア密度及び移動度は、In-Ga 合金電極を用いた四端子測定 of van der Pauw 法により求めた。0.01 at% Li-doped NiO のキャリア密度は、作製した NiO 層の導電率が低すぎたため、10 at% Li ドープ NiO⁽²⁵⁾で報告されている値から $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ と推定された。

4.3 結果及び考察

本章でのプラズモニック光電変換デバイスは、Figure 4.2. (a)に示すように、TiO₂ 導電層、n 型半導体としての ML-TiO₂ 層、プラズモン金属としての AuNPs、p 型半導体としての NiO 層から構成される。このデバイスは LSPR を励起すると、プラズモン誘起電荷分離によって光電流が生じるが、紫外光を照射することで整流性からオーミックな動作へと切り替えることができる。したがって、可視光と紫外光を連続的に照射することで、小さな印加電圧で正電流から負電流への極性の切り替えが可能になると期待されている

(Figure 4.2 (b))。本章では、Figure 4.2 (b) に示すように、pn 接合に順方向電圧を印加したときのオーミック電流の逆方向を「正」として定義する。

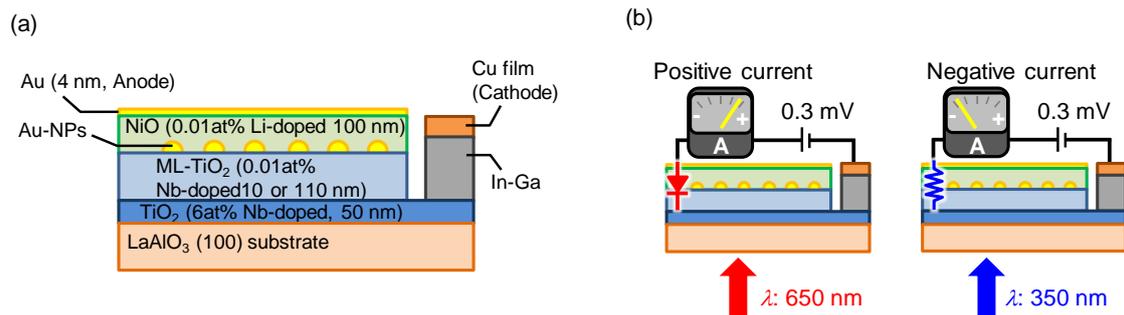


Figure 4.2 (a) プラズモニック光電変換デバイスの模式図. (b) 照射波長と印加電圧で制御される電流極性切替デバイスのイメージ.

まず、Table 4.1 に示すように、キャリア密度と移動度を制御するために TiO_2 成膜時の P_{O_2} 依存性を調べたところ、 P_{O_2} が増加するにつれて電子移動度は減少した。また、 P_{O_2} が 10 Pa の場合には、キャリア密度が劇的に低下した。本章では 10 Pa の P_{O_2} を採用し、任意の濃度の Nb をドーピングすることでキャリア密度を精密に制御した。

Table 4.1. 各 TiO₂ 薄膜の抵抗率, キャリア密度, 移動度

	Deposition pressure (Pa)	Resistivity (Ωcm)	Carrier density (cm^{-3})	Mobility ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
non-dope TiO ₂	1	2.63×10^{-2}	2.1×10^{19}	11.12
	2	2.92×10^{-2}	2.1×10^{19}	10.07
	10	1.87×10	3.7×10^{16}	8.90
0.01at%Nb-TiO ₂	10	3.48×10	5.1×10^{16}	4.29
0.5at%Nb-TiO ₂	10	9.57×10^{-1}	9.4×10^{17}	6.97
6at%Nb-TiO ₂	0.0013	3.51×10^{-4}	2.0×10^{21}	10.13

Figure 4.3. (a) は 0.01 at% Nb-TiO₂ 薄膜の out-of-plane XRD パターンと逆格子空間マッピングであり、面方位(001)のアナターゼ TiO₂ が LaAlO₃ 基板上にエピタキシャル成長していることを示している。0.01 at% Nb-TiO₂ のキャリア密度および移動度は、それぞれ $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ および $5.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。移動度は、Nb ドープのアナターゼ TiO₂ の報告値($20\text{--}40 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)⁽⁵⁾よりも 1 桁小さいため、作製した Nb-TiO₂ を mobility limited TiO₂ (ML-TiO₂) と定義した。正孔移動度は一般に電子移動度よりも小さいため、作製した ML-TiO₂ の正孔の拡散は大幅に制限されている。

この小さな移動度の起源を調べるために薄膜の表面構造を SEM で観察したところ、結晶粒と粒界がはっきりと観察された(Figure 4.3. (b))。粒界が大きいのは成膜時の P_{O_2} が高かったためと考えられる⁽⁸⁾。これらの結果から、各結晶が同じ配向をしても、結晶粒界がキャリアの拡散を制限していることが示唆される。また、Figure 4.3. (c)に示す ML-TiO₂ 上に作製した AuNPs の SEM 像から、AuNPs の平均粒径 $10.4 \pm 8.0 \text{ nm}$ であった。また、AuNPs を担持した ML-TiO₂ 上に成膜した 0.01 at% Li-doped NiO は面方位(012)と(110)のピークを持つ XRD パターンを示しており(Figure 4.4 (a))、特に NiO(012)のピークは Figure 4.4 (b)の 2次元マッピングにおいて χ 軸方向に広く分布していることから、結晶構造が配向していないことが確認された。Figure 4.3. (d)に示す消光スペクトルより、プラズモニック光電変換デバイス中の AuNPs の LSPR ピークは 670 nm であった。また、TiO₂ と NiO の吸収端は 380 nm と 350 nm であり、それぞれ 3.2eV と 3.7eV のバンドギャップにほぼ対応していた。

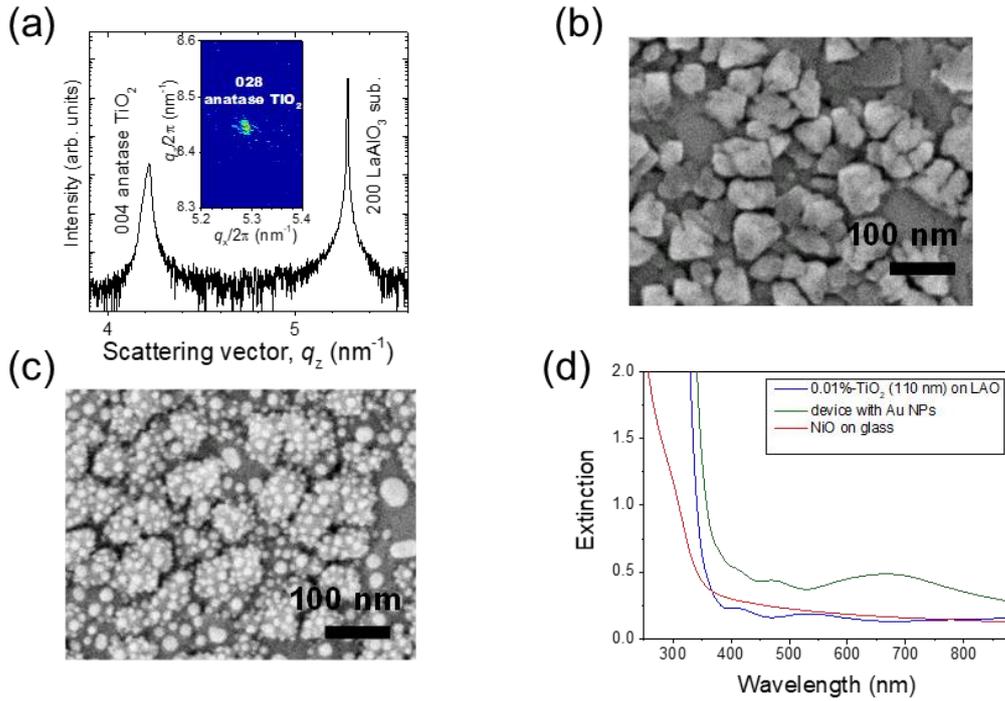


Figure 4.3 (a) LaAlO₃/0.01 at% Nb-TiO₂ の Out-of-plane XRD パターンと (b) SEM 像. (a)内の挿入図はアナターゼ型 TiO₂ の 028 回折スポットの逆空間マッピングを示している. (c) LaAlO₃/0.01 at% Nb-TiO₂/ AuNPs の SEM 像. (d) プラズモニック光電変換デバイス内の AuNPs, LaAlO₃/ML-TiO₂, glass/NiO の消光スペクトル.

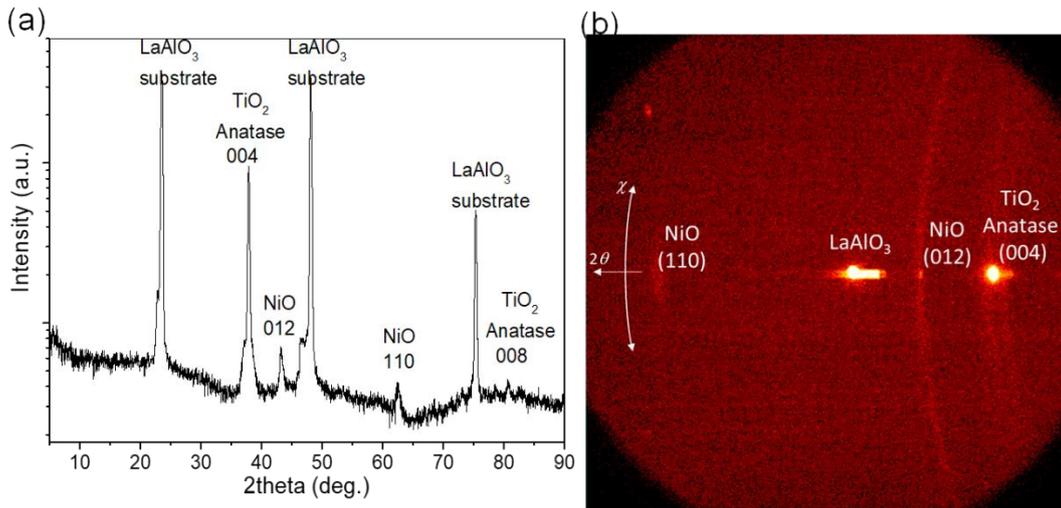


Figure 4.4 (a) プラズモニック光電変換デバイスの Out-of-plane XRD パターンと (b) 2 次元マッピング. 2 次元マッピングの横軸と縦軸は, それぞれ XRD 装置の 2θ 軸と χ 軸方向に対応.

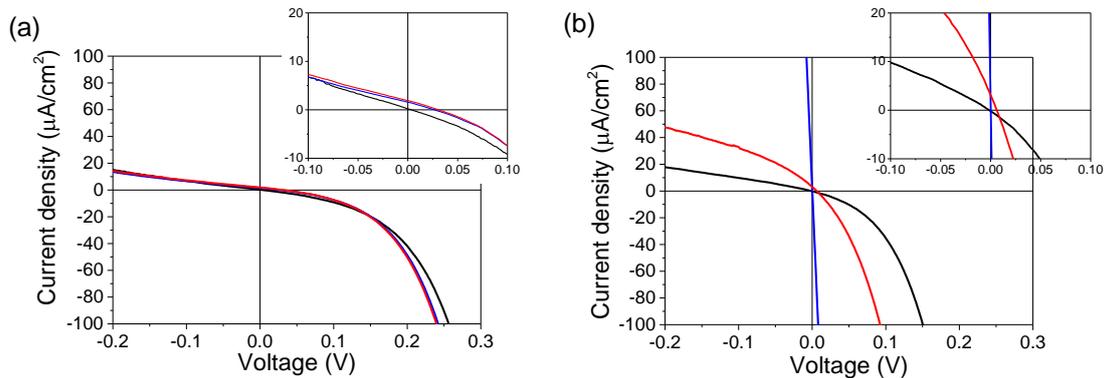


Figure 4.5 ML-TiO₂ 層の厚さが(a)10 nm と(b)110 nm の光電変換デバイスの J - V 特性. 黒が暗電流, 赤・青はそれぞれバンドパスフィルターを用いて AM1.5 のうち 650 nm と 350 nm の光を照射したもの.

Figure 4.5. は ML-TiO₂ 層に 350 nm および 650 nm の波長の光を照射したときのプラズモニック光電変換デバイスの J - V 特性を示しており、これらを用いて ML-TiO₂ と AuNPs の LSPR の励起下での整流特性と電荷分離について調査した。ML-TiO₂ 層の厚さが 10 nm 以下の場合、350 nm と 650 nm のどちらの光を照射した場合も整流特性が観察された(Figure 4.5. (a))。また、光照射時に短絡電流が得られたことから、ML-TiO₂ と LSPR の励起によって電荷分離が生じていることが示唆された。しかし、ML-TiO₂ 層を厚くしたデバイスに各波長の光を照射すると異なる現象が確認された(Figure 4.5. (b))。ML-TiO₂ 層の厚さが 110 nm のデバイスに 650 nm の光を照射すると整流特性は維持されていたが、350 nm の光を照射した場合は整流特性が消失し、オーミック特性が観察された。350 nm 照射下での厚い膜のデバイスの抵抗値は 68 Ω と推定され、暗所での厚膜デバイスの直列抵抗値(74 Ω)に近い値であった。この結果は、整流特性を変化させるためには、厚い ML-TiO₂ 層が必要であることを示している。Figure 4.5. (b)の小さな拡散電圧は、厚い膜内での電荷再結合によるものである。

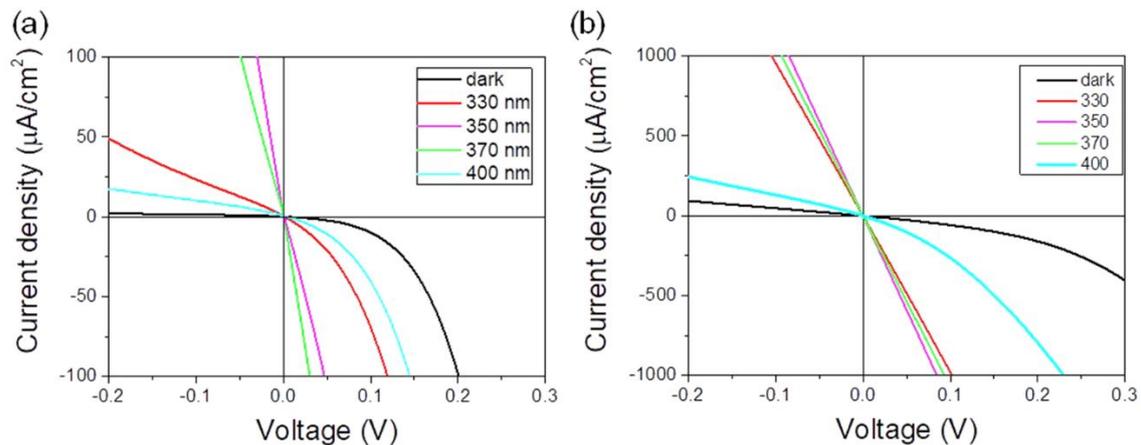


Figure 4.6 厚さ 110 nm の ML-TiO₂ 層を用いたデバイスの J - V 特性の照射波長依存性. 入射光は(a) NiO 側と(b) ML-TiO₂ 側から照射.

整流特性の波長依存性を調べるため、厚膜デバイスの NiO 側と ML-TiO₂ 側に波長 330, 350, 370, 400 nm の単色光をそれぞれ照射した場合の J - V 特性を調べた。Figure 4.1 に示すように電極構造が異なるため Figure 4.6. (a)と(b)では電流と電圧の絶対値は異なるが、定性的な比較・考察は可能である。350 nm と 370 nm の光を NiO 側、ML-TiO₂ 側それぞれに照射すると整流特性の消失が生じている。しかし、波長 330 nm の光を照射した際には ML-TiO₂ 側に照射した場合にのみ整流特性の消失が発生した。Figure 4.3.(d)に示すように、350 nm および 370 nm の光は、NiO 側に照射した場合でも NiO を透過して ML-TiO₂ 層に到達する。さらに、ML-TiO₂ 側から照射した場合には波長 330~370 nm の範囲の光はほぼ全て ML-TiO₂ 層に吸収されている。これらの結果から、整流特性の消失は NiO の励起ではなく、ML-TiO₂ の励起によって生じていることが示唆された。この厚さ依存性と材料依存性の結果より、ML-TiO₂ のバルク領域が整流特性の制御に重要な役割を果たしている結論付けられる。実際、ML-TiO₂ と NiO で形成される空乏領域の理想的な厚さは、ML-TiO₂ 側で約 50 nm と推定され、実験で比較した膜厚 10 nm よりも厚く 110 nm よりも薄いことがわかった。

次に、LSPR と ML-TiO₂ によって誘起される整流特性の変化と電荷分離のメカニズムについて後述する仮説を立てて検討する。Figure 4.7は、デバイス内の ML-TiO₂ と LSPR がそれぞれ励起されたときの電流の時間経過と、各事象のメカニズムについて提案したものである。

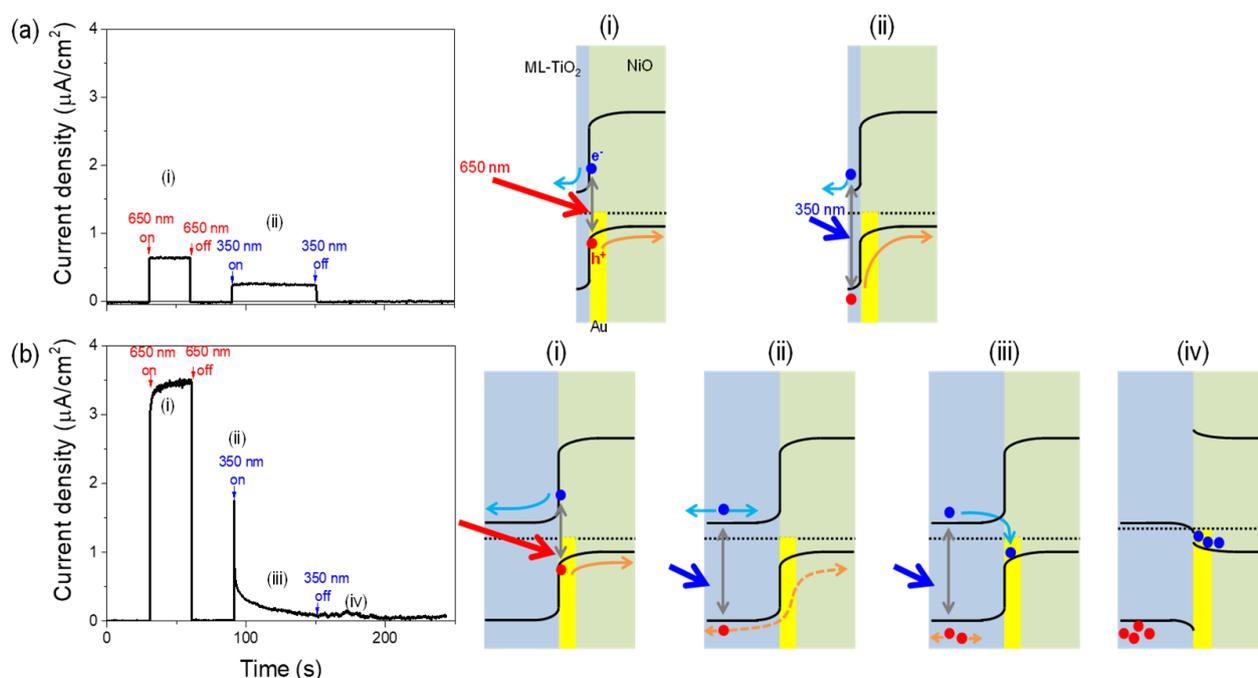


Figure 4.7 ML-TiO₂ 層の厚さを(a)10 nm, (b)110 nm としたプラズモニック光電変換デバイスの $J-t$ 特性(左)と対応する機構(右).

まずはプラズモン誘起電荷分離について考察する。可視光の照射波長が LSPR の波長に相当する場合、ML-TiO₂/NiO 間の pn 接合の空乏領域近傍の AuNPs に電子と正孔の対が生成され、空乏領域の内部電界によって急速に分離される。発生した電子と正孔は、それぞれ ML-TiO₂ の伝導帯と NiO の価電子帯に移動し、その結果として正の光電流が観測される (Figure 4.7. a-i, Figure 4.7. b-i)。この状態では、電界によるドリフト電流が支配的であり、キャリア濃度勾配による拡散電流は無視できる程度である。このメカニズムは 2 章、3 章で述べたプラズモニック光電変換デバイスと同様である^(9,10)。

次に ML-TiO₂ 層の励起について考える。ML-TiO₂ 層の厚さが十分に薄い場合、空乏領域は ML-TiO₂ 層のほぼ全域に広がっている。そのため、光発生した電子と正孔は内部電界によって分離され、プラズモン誘起電荷分離の場合と同様にドリフト電流が支配的に得られる (Figure 4.7. a-ii)。この場合、補償された電子と正孔の移動を介してデバイス内のキャリア濃度が劇的に変化しないため、整流特性は維持される。

一方、厚さ 110 nm の ML-TiO₂ 層に紫外光を照射すると、空乏領域以外のバルク領域が励起される。紫外光照射直後にスパイク電流が観測され、その後、電流が減衰していく現象が観測された (Figure 4.7(b))。この速いスパイク電流は正孔の移動度が限られていること

による充電電流に由来するものと考えられ、緩やかな電流の減衰については2つの競合する事象によって説明できる。1つは、光励起によって生じた少数の正孔が、照射後に空乏領域に到達し、正の光電流に寄与することである (Figure4.7. b-ii)。その際、電子は移動度が十分に高いため、電子は補償された数だけ陽極に移動することが出来る。しかし、正孔は拡散長が著しく制限されているため、大部分の正孔は陽極付近に蓄積する。同時に、電子は拡散長が比較的長いため、キャリア濃度勾配に起因する拡散によって電子は AuNPs に近い領域に到達する可能性がある (Figure4.7. b-iii)。TiO₂ で励起された電子は、既報のように担持した Au に移動することができる⁽¹¹⁻¹⁴⁾。このような一時的な現象(Figure4.7. 5b-ii : 正孔の陰極への輸送と電子の陽極への輸送、Figure4.7. b-iii : ML-TiO₂ の正孔の蓄積と AuNPs への電子注入) は、いずれも光照射開始後すぐを開始する。同様に、電子は AuNPs を介して NiO に到達可能である (Figure4.7. b-iv)。その結果、Au と NiO のフェルミ準位が増加し、ML-TiO₂ と形成される拡散ポテンシャルが減少する。そして最終的には ML-TiO₂ と AuNPs、NiO の接触がオーミックな挙動に変化し、光起電力応答が消失する (Figure4.7. b-v)。

この仮説では、整流特性を変化させるためには、電子のみが AuNP を介して NiO 層に到達するという特殊な状況が必要である。この条件を満たすのが、AuNPs を用いた厚膜の ML-TiO₂ 層である。さらに、Figure4.8.に示すように、AuNPs を含まない ML-TiO₂ と NiO からなる光電変換デバイスでは、波長 350 nm の光を照射しても *J-V* 特性にはわずかな変化しか生じず、整流特性を維持していた。この結果は、AuNP が電子移動による整流特性の変化に重要な役割を果たしていることを裏付けている。

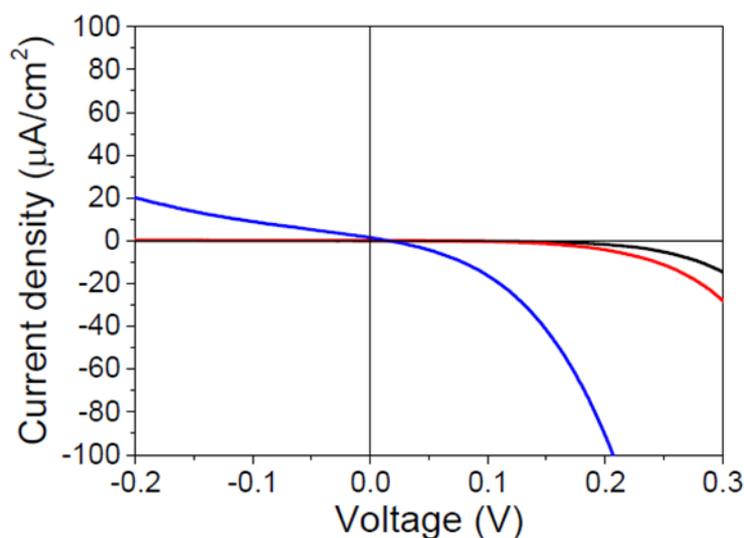


Figure 4.8 ML-TiO₂ 層の厚さを 110 nm とした AuNPs 無しの光電変換のデバイスの *J-V* 特性. 黒が暗電流, 赤・青はそれぞれバンドパスフィルターを用いて AM1.5 のうち 650 nm と 350 nm の光を照射したもの.

もし ML-TiO₂ の励起電子が AuNP を介して移動するという仮説が正しければ、紫外光を照射したときに Au の電子密度は増加するはずである。Mulaney らによって LSPR バンドのスペクトルシフトを利用したプラズモニック NP の電子密度変化の測定法が報告されており^(15,16)、プラズモニック NP の電子密度と LSPR のピーク波長の関係は、式 4.1 で表される。

$$\Delta\lambda = -\frac{\Delta N}{2N} \lambda_p \sqrt{\epsilon_\infty + \left(\frac{1-L}{L}\right) \epsilon_m} \quad (4.1)$$

この式において、 N は AuNP 中の電子密度、 ϵ_∞ は高周波での金属の誘電率、 ϵ_m は媒質の誘電率、 λ_p は Au のバルクプラズマ波長、 L は粒子形状係数である。

AuNP の電子密度変化を推定するため、光照射下での AuNPs の消光スペクトルを測定し結果が Figure 4.9 である。厚さ 110 nm の ML-TiO₂ を用いたプラズモニック光電変換デバイスに 350 nm の光を照射すると、LSPR バンドが青色にブルーシフトした(Figure 4.9.(a))。これは ML-TiO₂ から AuNP への電子注入を示唆している。シフト値 $\Delta\lambda$ は 7 nm であり、これは式 4.1 によると AuNP の電子密度が 2.12% 増加したことに相当する。また、LSPR のピーク位置は光照射を止めると元の位置に戻っており、AuNPs の電子密度の変化が可逆であることを示している。また、厚さ 10 nm の ML-TiO₂ を用いたプラズモニック光電変換デバイスに 350 nm の光を照射したところ、LSPR バンドのピークは変化しなかった(Figure 4.9.(b))。

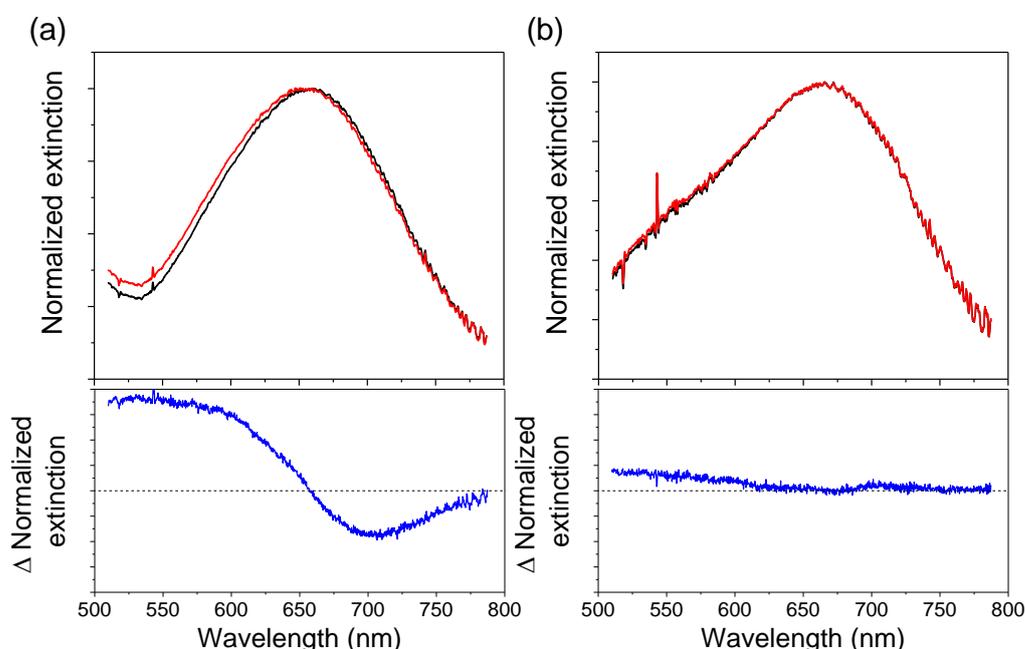


Figure 4.9 ML-TiO₂ 層の厚さが(a)110 nm と(b)10 nm のプラズモニック光電変換素子の消光スペクトル. 黒：暗状態. 赤：350 nm 照射下.

これらの結果は、厚膜の ML-TiO₂ 層の励起により、ML-TiO₂ から AuNP への電子注入が誘起され、その結果として整流特性が消失するという仮説を支持するものである。

最後に、厚膜の ML-TiO₂ 層を用いたプラズモニック光電変換デバイスの特徴的な整流特性を利用して、電流極性の切り替え動作を試みた。LSPR を励起した場合、プラズモン誘起電荷分離により発生した光起電圧が外部からの印加電圧を上回るため、Figure 4.5 に示すように広い電圧領域で正の電流極性となる。一方、ML-TiO₂ のバルク領域を励起した後のデバイスの電流極性は、印加電圧に対応した方向になっている。したがって、照射波長と印加電圧の組み合わせにより、電流極性を個別に制御できることが期待される。

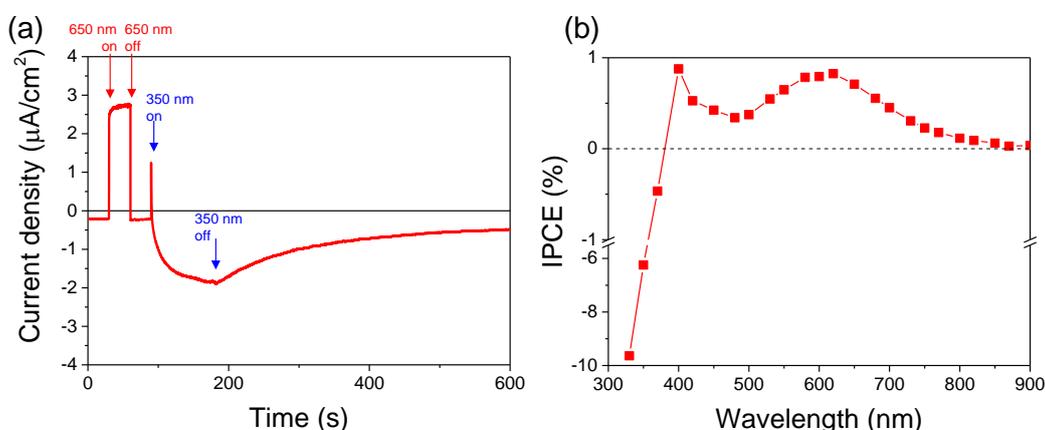


Figure 4.10 厚さ 110 nm の ML-TiO₂ 層を用いた光電変換デバイスの 0.3 mV 印加電圧下での(a) $J-t$ 特性と(b)IPCE 作用スペクトル。

Figure 4.10. (a),(b)は、それぞれ非常に小さい印加電圧(3×10^{-4} V)でのプラズモニック光電変換デバイスの電流の光応答の時間経過と IPCE 作用スペクトルを示したものである。この結果は、紫外光と可視光の照射により、小さな印加電圧で逆の極性の電流を選択的に誘起できることを示している。Figure 4.10.(b)は、極性の波長依存性を明確に示している。照射波長が 370 nm よりも長い場合には正の電流が観測され、照射波長が 370 nm より短い場合には負の電流が観測された。IPCE 作用スペクトルの絶対値の形状が、ML-TiO₂ および LSPR の消光スペクトルとよく一致していることが重要である。波長 400 から 500 nm にかけての比較的高い IPCE は、Au のバンド間遷移に由来するものである⁽¹⁷⁾。また、Figure 4.11.に示す光応答の詳細な電圧依存性は、電流の極性が照射波長と印加電圧によって任意に制御できることを示唆している。

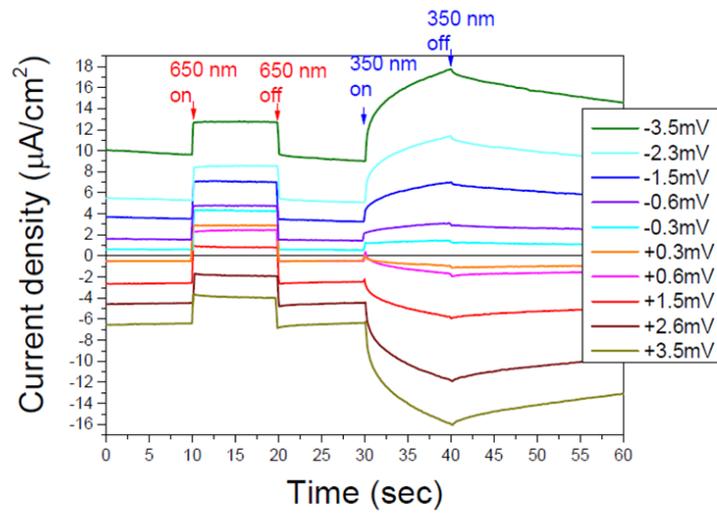


Figure 4.11 厚さ 110 nm の ML-TiO₂ 層を用いたプラズモニック光電変換デバイスの $J-t$ 特性の印加電圧依存性.

また、このデバイスの可視領域での IPCE の最大値は 0.8% に達しており、この値は 2 章で述べたプラズモニック光電変換デバイス(厚さ 0.5 μm のルチル型 TiO₂ 単結晶基板、AuNPs、多結晶 NiO)の 7 倍の大きさである。キャリア移動度が制限されていたにもかかわらず IPCE が大きく向上したのは、TiO₂ 層の厚さが単結晶基板に比べて大幅に薄くなったことが寄与していると考えられる。

4.4 結言

ML-TiO₂, AuNPs, NiO からなるプラズモニック光電変換デバイスの作製に成功した。また、半導体中のキャリア移動度を制御することで、プラズモニック光電変換デバイスの整流特性を波長依存的に制御できることを実証した。さらに、光照射と印加電圧の組み合わせにより電流極性のスイッチングを実現した。この極性スイッチングデバイスの構造は単純であり、小さな電圧で動作可能である。そのため、作製や作業エネルギー削減の観点から実際のデバイスへの応用が期待できる。

さらに、ML-TiO₂ から AuNPs や NiO への電子移動を伴う整流特性変化のメカニズムを光電変換および光学的な測定を用いて調査したところ、AuNPs は電流の極性を制御するために2つの役割を果たしていることを明らかにした。一つは、紫外光を照射して ML-TiO₂ を励起した際、AuNPs が電子の通り道として働き負の電流を発生させること。もう一つは、可視光を照射した際、AuNPs が LSPR を示し、プラズモン誘起電荷分離を介して正の電流を発生させることである。

ML-TiO₂ から AuNPs へ、また、AuNPs から ML-TiO₂ への電子移動現象は、プラズモン誘起電荷分離を理解する上で重要な情報である。

本章ではキャリアの移動機構を理解することで、プラズモニック光電変換デバイスが太陽電池だけでなく、光により整流性を制御可能なデバイスにも用途展開が可能となることを示した。今後ホットキャリアのダイナミクスと輸送の定量的な議論を行うことができれば、プラズモニック光電変換デバイスの光電変換特性をより精密に制御することも可能になるであろう。

4.5 参考文献

- (1) Schindler, K. M.; Kunst, M. Charge-Carrier Dynamics in Titania Powders. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8222– 8226
- (2) Yamada, Y.; Kanemitsu, Y. Determination of Electron and Hole Lifetimes of Rutile and Anatase TiO₂ Single Crystals. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 133907
- (3) Guo, D.; Liu, H.; Li, P.; Wu, Z.; Wang, S.; Cui, C.; Li, C.; Tang, W. Zero-Power-Consumption Solar-Blind Photodetector Based on β -Ga₂O₃/NSTO Heterojunction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 1619– 1628
- (4) Kobayashi, K.; Okada, G.; Shimizu, M.; Okamoto, S. Drastic Changes in Electronic Properties of a ZnO-SiO₂-Au Device by Ultraviolet Illumination. *J. Mater. Sci. Lett.* **1989**, *8*, 967– 968
- (5) Furubayashi, Y.; Hitosugi, T.; Yamamoto, Y.; Inaba, K.; Kinoda, G.; Hirose, Y.; Shimada, T.; Hasegawa, T. A Transparent Metal: Nb-doped Anatase TiO₂. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 252101
- (6) Ueno, K.; Oshikiri, T.; Shi, X.; Zhong, Y.; Misawa, H. Plasmon-Induced Artificial Photosynthesis. *Interface Focus* **2015**, *5*, 20140082
- (7) Ohta, H.; Kamiya, M.; Kamiya, T.; Hirano, M.; Hosono, H. UV-detector Based on pn-Heterojunction Diode Composed of Transparent Oxide Semiconductors, p-NiO/n-ZnO. *Thin Solid Films* **2003**, *445*, 317– 321
- (8) Syarif, D. G.; Miyashita, A.; Yamaki, T.; Sumita, T.; Choi, Y.; Itoh, H. Preparation of Anatase and Rutile Thin Films by Controlling Oxygen Partial Pressure. *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *193*, 287– 292
- (9) Nakamura, K.; Oshikiri, T.; Ueno, K.; Wang, Y.; Kamata, Y.; Kotake, Y.; Misawa, H. Properties of Plasmon-Induced Photoelectric Conversion on a TiO₂/NiO p-n Junction with Au Nanoparticles. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 1004– 1009
- (10) Reineck, P.; Lee, G. P.; Brick, D.; Karg, M.; Mulvaney, P.; Bach, U. A Solid-state Plasmonic Solar Cell via Metal Nanoparticle Self-Assembly. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4750– 4755
- (11) Jakob, M.; Levanon, H.; Kamat, P. V. Charge Distribution between UV-Irradiated TiO₂ and Gold Nanoparticles: Determination of Shift in the Fermi Level. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 353– 358
- (12) Kamat, P. V. Manipulation of Charge Transfer Across Semiconductor Interface. A Criterion That Cannot Be Ignored in Photocatalyst Design. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 663– 672
- (13) Tanabe, I.; Ozaki, Y. Consistent Changes in Electronic States and Photocatalytic Activities of Metal (Au, Pd, Pt)-Modified TiO₂ Studied by Far-Ultraviolet Spectroscopy. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2117– 2119
- (14) Dutta, S. K.; Mehetor, S. K.; Pradhan, N. Metal Semiconductor Heterostructures for Photocatalytic Conversion of Light Energy. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 936– 944
- (15) Mulvaney, P.; Pérez-Juste, J.; Giersig, M.; Liz-Marzán, L. M.; Pecharromán, C. Drastic Surface

- Plasmon Mode Shifts in Gold Nanorods Due to Electron Charging. *Plasmonics* **2006**, *1*, 61– 66
- (16) Novo, C.; Funston, A. M.; Gooding, A. K.; Mulvaney, P. Electrochemical Charging of Single Gold Nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14664– 14666
- (17) Shi, X.; Ueno, K.; Takabayashi, N.; Misawa, H. Plasmon-Enhanced Photocurrent Generation and Water Oxidation with a Gold Nanoisland-Loaded Titanium Dioxide Photoelectrode. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 2494– 2499

第5章 結論

5.1 本研究の総括

本研究では、プラズモン誘起電荷分離を用いた光電変換デバイスにおけるホットエレクトロン及びホットホールの電荷分離過程の解明を目的として研究を進めてきた。

まず2章では、化学反応を伴わない安定な無機正孔輸送材料としてNiOを採用し、NiO/AuNPs/TiO₂構造の全固体プラズモニック光電変換デバイスを作製した。TiO₂、NiOのみでは吸収できない可視光の波長域でのプラズモン誘起による光電流を観測することに成功し、未封止の状態でも擬似太陽光に3日間連続暴露しても光電流のほとんど減少しない極めて高い安定性を示すプラズモニック光電変換デバイスであることを実証した。これらの結果より、NiOがプラズモン誘起電荷分離においても安定な無機正孔輸送材料として適していることが示された。また、アニールの有無によるNiOの結晶構造やNiO/AuNPs/TiO₂の三相界面の形態変化と、光電変換特性との相関性を明らかにした。これらの結果は三相界面における固体媒質の微細構造がプラズモン誘起電荷分離によって生じた電子と正孔の挙動に大きく影響されることを示唆するものである。

3章では、NiO/AuNPs/TiO₂の三相界面で生じている電荷の分離の駆動力源を解明するため、NiOへのLiドーピングによるキャリア密度や、膜厚をパラメータとして変化させることでpn接合界面内の空乏層状態を制御することを試みた。Li-NiO/AuNPs/TiO₂構造を作製し、ホットキャリア分離による光電変換特性がAuNPsの周囲の材料に強く依存していることを解明した。特に、AuNPsからNiOへのホール分離の主な駆動力は、AuとNiO間のショットキー接合ではなく、TiO₂とNiOのpn接合の局所的な電場であることが系統的な結果から明らかとなった。

2章、3章にてプラズモン誘起電荷分離を利用した光電変換デバイスの動作原理と半導体中のキャリアが及ぼす影響について得た知見を踏まえ、4章では、電子と正孔のキャリア移動度の違いを利用することで整流特性を変化させ、光電流の極性の切り替えを可能とするプラズモニック光電変換デバイスへの応用を試みた。n型半導体中のキャリア移動度を制御したML-TiO₂を採用し、プラズモニック光電変換デバイスの整流特性を波長依存的に制御することに成功した。整流特性変化のメカニズムについて、TiO₂からAuNPsやNiOへの電子移動を伴う機構の仮説を立て、光電変換および光学的な測定を行って仮説を実証した。さらに、光照射と印加電圧の組み合わせにより電流極性のスイッチングを実現した。これまでに明らかにしたプラズモン誘起電荷分離の制御因子である、半導体中のキャリアを積極的に制御したプラズモニック光電変換デバイスの応用例を示すことで、プラズモン誘起電荷分離のメカニズムを解明がプラズモニック光電変換デバイスの設計指針において重要であることを示した。

5.2 今後の展望

本研究では、プラズモン誘起電荷分離におけるホット電子及びホットホールの挙動を明らかにすることで、プラズモニック光電変換デバイスを設計するための新たな指針を得たと言える。pn 接合によるホットキャリア分離の能動的な制御が可能であることを示唆する結果は、太陽電池だけでなく、LSPR を利用した人工光合成などの光反応系の発展にも貢献する可能性がある。例えば、n 型および p 型半導体のキャリア密度を制御することで、所望の光電圧または酸化還元エネルギーを得るための調整が可能となる。また、プラズモン誘起ホットキャリアの寿命は非常に短く、従来のプラズモン光反応系では容易に再結合してしまうが、pn 接合によってホットキャリアを空間的に分離することで効率向上の可能性も期待される。今後ホットキャリアのダイナミクスと輸送の定量的な議論を行うことができれば、プラズモニック光電変換デバイスの光電変換特性をより精密に制御することも可能になるであろう。

謝辞

本研究を進めるに当たり、お世話になりました方々にこの場を借りて御礼申し上げます。

非常に素晴らしい研究設備と研究環境を与えてくださり、熱心にご指導して頂きました三澤 弘明特任教授に深く感謝申し上げます。

研究を進める上で有益な助言を数多く頂き、多くの知識をご教示頂きました上野 貢生准教授(現 北海道大学理学研究院 教授)に深く感謝申し上げます。

実験方法や研究結果の考察、学会発表や論文のご指導など多岐にわたり熱心にご助力頂きました押切 友也特任准教授に深く感謝申し上げます。

博士論文の作成にあたり、良い環境を与えてくださり多大なご協力をいただきました松尾 保孝教授に深く感謝申し上げます。

薄膜作製に関して非常に多くの助言や実験の御協力をして頂きました太田裕道教授、片瀬 貴義助教(現 東京工業大学科学技術創成研究院 准教授)に深く感謝申し上げます。

装置メンテナンスや実験条件について大変お世話になりました大西 広様、中野 和桂子様に深く感謝申し上げます。

様々な事務手続きでご助力頂きました山口 由美子様に感謝申し上げます。

研究室での充実した日々を共に過ごしていただいた三澤研究室の先輩方、後輩方に感謝申し上げます。

最後にこれまでの心の支えとなって頂きました妻と子ども達、両親に深く感謝申し上げます。