

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 17 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390051

研究課題名(和文)複合プラズモニク構造による光トラッピングと有機太陽電池への導入

研究課題名(英文)Light Trapping via Multiple Plasmonic Structures and Their Applications to Organic Solar Cells

研究代表者

馬場 暁 (BABA, Akira)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号：80452077

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属薄膜格子/有機薄膜-金属微粒子界面において、入射光を伝播型・局在型のプラズモンとして電界を増強してナノ領域に閉じ込める光トラッピングに関する基礎的な研究を行った上で、この系を導入した有機太陽電池を作製してデバイス特性の向上に向けた研究を行った。この結果、金属格子電極を組み込んだ有機太陽電池、金属微粒子を有機層に混合した有機太陽電池の両方においてのみの場合において、効率の上昇が得られた。さらに、金属格子電極と金属微粒子を同時に有機太陽電池に組み込むことでさらなる効率の上昇が得られた。種々の電極構造や、局在プラズモン波長の異なる金属微粒子を用いることで最適化の検討を行った。

研究成果の概要(英文)：In this work, we studied the enhancement of organic thin film solar cells by surface plasmon resonance (SPR) phenomena originated from grating-coupled technique and further improved their performance by metal nanoparticles (NPs). The devices of Al/P3HT:PCBM/Metal NPs:PEDOT:PSS/ITO were fabricated. The results from J-V curves indicated that the power conversion efficiency (PCE) of Al-coated grating substrate was 3.10% which was better than that of flat substrate for 1.55 times. We further developed the Al-coated grating substrate by incorporated gold and silver NPs in to PEDOT:PSS layer. The PCE of Al-coated grating substrate with gold NPs and silver NPs were 3.25% and 3.17%, respectively. This indicated that the light absorption enhancement at the active layer is attributed to SPR excitation with strong near-field distributions penetrated into absorption polymer, which could lead to higher efficiencies due to the increased absorption, thus resulting in higher current generation.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：表面プラズモン 有機太陽電池 ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

プラズモニック構造を用いた金属/誘電体界面での光トラッピングは、光の電界を増強して界面に閉じ込めることが可能であることや、近年のプラズモニクスやメタマテリアルの活発な研究もあり注目を浴び始めている。つい最近、カリフォルニア工科大のグループにより台形型金属アレイを用いた構造により、可視波長域の広範囲に渡り光トラップを行う超吸収体の報告(K. Aydin et al. *Nature Comm.* 2011)もされており、今後の応用が期待されている。表面プラズモンは、ある条件で金属薄膜表面に光を入射させ金属中の自由電子と相互作用を起こすことにより共鳴励起することができ、これにより入射光のエネルギーを金属/誘電体(または空気)界面のナノ領域で数十倍以上に増強することが可能である。このため、太陽電池、特にキャリア移動度の低さから光吸収層を厚くできない有機太陽電池において、プラズモン電界増強による光吸収増強により大きな光電変換効率向上を見込むことができ、この分野の基礎・応用研究を進めることは産業応用上もインパクトが高いと考える。これまでは、特に金属微粒子を用いた局在表面プラズモン励起を利用した太陽電池や表面電極をドット形状にして表面プラズモン励起を行う方法などが、主に考えられてきている(H. A. Atwater et al., *Nature Mater.* 9 (2010) 205.)。しかしながら、これまでの所は単一の金属微粒子を分散させて用いた局在プラズモンを利用した例がほとんどであり、太陽光の近紫外域から近赤外域に至るスペクトルの中で一部分の波長域のみのエネルギーを増強している状況である。日本では、北海道大や九州大等のグループによりプラズモン電界の太陽電池への応用の興味深い研究が行われている。

本研究では、これまでにほとんど報告のない、金属格子上的伝播型表面プラズモンと金属微粒子の局在プラズモンの両方の同時励起を行い、相乗効果により大きな電界を得て近紫外域から近赤外域までの広範囲の波長域で光トラッピングを行う。この知見を基に有機太陽電池への導入を目指す新たな方法である。プラズモニック構造による幅広い波長域での光トラッピングに関する研究は、太陽電池に限らずバイオセンサ、ナノフォトニック回路など今後の様々な応用の可能性があるために、その基礎・応用的な研究は学術的に大きな意義があり、且つ、先に述べたように産業応用上においても重要である。

2. 研究の目的

本研究では、金属薄膜格子/有機薄膜-金属微粒子界面において、入射光を伝播型・局在型のプラズモンとして電界を増強してナノ領域に閉じ込める光トラッピングに関する基礎的な研究を行った上で、この系を導入した有機太陽電池を作製してデバイス特性の

向上に向けた研究を行う。特に、伝播型・局在型表面プラズモンを同時に励起する複合励起と有機層における超吸収に関するメカニズムについて実験的な検討に加えてFDTD電界計算などの理論的検討も含めて詳細に調べる。また、これらのプラズモニック構造を基に近紫外から近赤外域に至る広い波長域において、電界を増強できる有機太陽電池の作製を行い、高効率デバイスの開発に結びつける。

3. 研究の方法

(1) FDTD法による光トラッピング超吸収構造の検討

これまでにほとんど報告のなかった伝播型表面プラズモンと局在表面プラズモンの相互作用における電界増強効果について、種々の構造においてFDTD法を用いた電界解析を行い、これを有機太陽電池へ応用し、効率的なデバイス設計の指針として実際の実験結果との比較検討を行う。既に申請者は簡単な構造において、プラズモン複合励起の相互作用により電界増強が得られる結果を得ている。本研究では、金属微粒子の粒径や格子間隔、格子と微粒子の距離などを変化させてFDTDシミュレーションを行うことで電界増強・増強波長等の知見を得、後述のそれぞれの構造における実験結果にフィードバックすることにより効果的に研究を進めていく。

(2) ナノインプリント法を用いた微細構造制御による多重励起型プラズモニック格子電極の検討

FDTD計算で検討した構造について、まずはナノインプリント法を用いて電極構造の微細制御を行い、伝播型表面プラズモンに関する詳細な検討を行う。伝播型表面プラズモン励起波長は格子間隔や形状に依存するため、ナノインプリント法により電極上に複数の格子間隔・形状を持つ複合格子構造電極の作製を行い、太陽光の波長域に於いて複数の強い伝播型表面プラズモンが励起できるように最適化を行う。

(3) 金属微粒子による広波長域局在プラズモン励起薄膜の検討

図2に示したように、申請者は既にプラズモン吸収波長の異なる銀微粒子、金微粒子、銀ナノプレート合成を行ってきている。本研究では、これら局在プラズモン吸収波長の異なる微粒子を組み合わせ、幅広い波長域でのプラズモン電界増強を行うことのできる有機-金属微粒子複合薄膜の作製・評価を行う。薄膜の作製は、スピンコート法その他、ナノメートルでの膜厚制御や微粒子の電極からの位置制御が可能な交互吸着法により行う。金属微粒子層の層間隔を変化させることによるプラズモン励起電界の影響と光電変換効果を詳細に調べ、FDTD電界計算の結果もフィードバックして検討を行う。また、金属格子薄膜上への作製も行い、伝播型表面プラズモン

励起と局在プラズモンの相互作用について、デバイスにレーザーの入射角度を変えて照射し、反射率を測定することによって得られる表面プラズモン共鳴分光特性の角度依存性を詳しく調べる。さらに、角度を固定し白色光を入射し、波長を掃引して得られる波長依存表面プラズモン共鳴分光特性も測定することによって、局在表面プラズモン吸収と伝播型表面プラズモン励起の関係の波長依存性を調べる。

(4) 複合表面プラズモン電極とプラズモニック透明電極のタンデム化による太陽光超吸収構造の有機太陽電池への導入

有機薄膜太陽電池では、ITO 電極の代わりに用いるメッシュ電極を用いて、その上に PEDOT:PSS/P3HT:PCBM などの代表的な光電変換層の堆積を行う。その後、光電変換層にインプリント法により格子構造にした後、上部電極を蒸着して作製する。インプリント法により様々な格子形状の作製が可能であるので、形状の違いによる特性の評価・検討を詳細に行う。また、上部電極を作製する前に、金属微粒子をマイクロコンタクトプリント法などで作製することにより、上部電極側での複合プラズモニック構造として、透明プラズモニック構造電極との相互作用についても検討する。金属微粒子は、金属格子側または透明プラズモニック電極側に配置し、複合プラズモン相互作用により電界を増強する。また、上部電極と直接金属微粒子が接触しない場合は、金属微粒子でのクエンチ作用が起こることも考えられるので、この場合はチオールでキャッピングした金属微粒子を用いるなどすることにより電子の金属微粒子へのクエンチを防ぐ。

4. 研究成果

本研究の目的を達成するために、まずナノインプリント法による、有機薄膜層へのナノピラー構造の作製を行い、これを有機薄膜太陽電池に組み込むことで効率向上の検討を行った。この結果、ナノピラー形状は、ナノインプリント時の温度、圧力に大きく依存することを見出し、有機薄膜太陽電池に組み込むための最適条件を検討した。

次に、図1に示すようなウニ型金微粒子を組み込んだ有機薄膜太陽電池の検討を行った。通常の球状金微粒子に比較してウニ型金微粒子はナノピラー構造を球状金微粒子上に有するため、局所電界の大きな増強が得られ、有機薄膜太陽電池へ応用することで大きな特性向上が期待される。ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM//Al 構造有機薄膜太陽電池の各層にウニ型金微粒子を堆積して光照射時の I-V 特性を測定した結果、図2に示すように PEDOT:PSS 中に分散させて堆積した場合に効率が向上することが分かった。図3の各波長における球状微粒子とウニ状微粒子の有機太陽電池内の電界強度 FDTD 結果が示すように、通常の球状金微粒子に比較

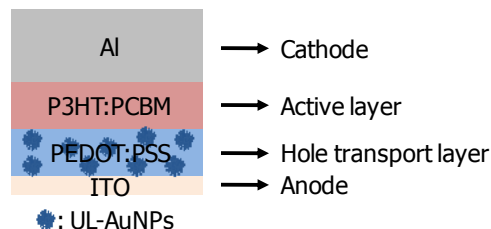


図1 作製した有機薄膜太陽電池

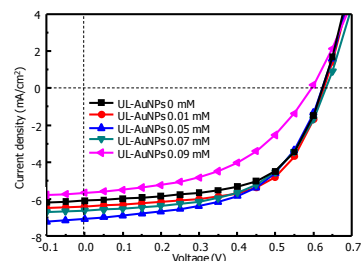


図2 J-V 特性

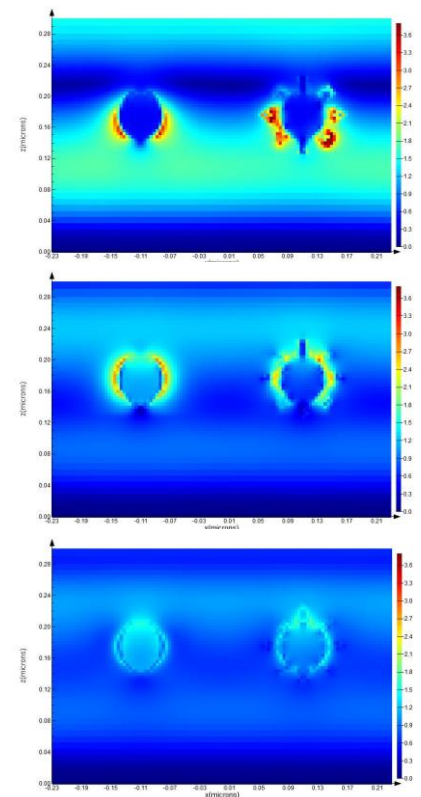
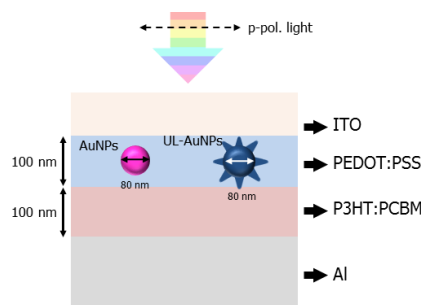


図3 各波長における球状微粒子とウニ状微粒子の有機太陽電池内の電界強度 FDTD 結果

してユニ型金微粒子はナノピラー構造を球状金微粒子上に有するため、局所電界の大きな増強が得られ、これが有機薄膜太陽電池の短絡光電流増大の要因であることも分かった。

また、表面プラズモン共鳴励起が有機薄膜太陽電池に及ぼす効果を詳細に検討するために、1次元グレーティング構造を有する有機薄膜太陽電池を作製し、偏光方向を変化させることで表面プラズモン励起波長を変化させ、各波長における効率向上特性や、散乱光の影響による効率向上との違いについて基礎的な研究も行った。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

① 原 一馬、ラートバチラパイボーン チュティパーン、馬場 暁、新保 一成、加藤 景三、金子 双男、ナノインプリント法によるグレーティング構造を有する逆型有機薄膜太陽電池の作製と評価、電気学会論文誌 A、2016、136、掲載決定

② Hathaithip Ninsonti, Kazuma Hara, Supeera Nootchanat, Weerasak Chomkitichai, Akira Baba, Sukon Phanichphant, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko "Enhanced photocurrent generation at a spiro-OMeTAD/AuNPs-TiO₂ interface with grating-coupled surface plasmon excitation" IEICE Transactions Electronics Vol. E98-C, pp.104-109 (2015)

③ Supeera Nootchanat, Hathaithip Ninsonti, Akira Baba, Sanong Ekgasit, Chuchaat Thammacharoen, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko "Investigation of Localized Surface Plasmon/Grating-coupled Surface Plasmon Enhanced Photocurrent in TiO₂ Thin Films" Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 16, pp.24484-24492 (2014)

④ Weerasak Chomkitichai, Hathaithip Ninsonti, Akira Baba, Sukon Phanichphant, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko "Multiple Plasmonic Effect on Photocurrent Generation of Metal-loaded Titanium Dioxide Composite/Dye Films on Gold Grating Surface" Surface and Interface Analysis, Vol. 46, pp.607-612 (2014)

⑤ Chutiparn Lertvachirapaiboon, Akira Baba, Sanong Ekgasit, Chuchaat Thammacharoen, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko "Distance-Dependent Surface Plasmon Resonance Coupling between a Gold Grating Surface and Silver Nanoparticles" Plasmonics, Vol. 9, Issue 4,

pp 899-905 (2014)

⑥ Akira Baba, Keisuke Imazu, Akihito Yoshida, Daisuke Tanaka, Kaoru Tamada "Surface Plasmon Resonance Properties of Silver Nanoparticle 2D Sheets on Metal Gratings" SpringerPlus, Vol. 3, pp.284(1)-284(10) (2014)

⑦ Hathaithip Ninsonti, Weerasak Chomkitichai, Akira Baba, Natda Wetchakun, Wiyong Kangwansupamonkon, Sukon Phanichphant, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko "Au-Loaded Titanium Dioxide Nanoparticles Synthesized by Modified Sol-Gel/Impregnation Methods and Their Application to Dye-Sensitized Solar Cells" International Journal of Photoenergy, Article ID: 865423 (8 pages) (2014)

[学会発表] (計13件)

① Akira Baba, Supeera Nootchanat, Apichat Pangdam, Sanong Ekgasit, Chutiparn Lertvachirapaiboon, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko "Multiple Plasmonic Effect on Organic Thin Film Solar Cells" 2016 MRS Spring Meeting, March 31, 2016 「米国アリゾナ州フェニックス」

② 馬場 暁、ラートバチラパイボーン チュティパーン、新保 一成、加藤 景三、金子 双男、表面プラズモン共鳴励起を利用した有機デバイスへの応用、第63回応用物理学会春季学術講演会、2016年3月20日、「東京工業大学(東京都目黒区)」

③ Akira Baba, Chutiparn Lertvachirapaiboon, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko "Surface Plasmon Based Organic Devices and Biosensor Applications" 2nd Japan-Thailand Joint Symposium on Advanced Nanomaterials and Devices for Electronics and Photonics (JT-AND2016), January 11-13, 2016 「タイ・バンコク」

④ Akira Baba, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko "Grating-coupled Propagating Surface Plasmon/Localized Plasmon Hybrid Excitations and Their Plasmonic Device Applications" The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015) Dec 15-20, 2015 「米国ハワイ州ホノルル」

⑤ Akira Baba, Supeera Nootchanat, Sanong Ekgasit, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko "Effect of Grating-Coupled Surface Plasmon Excitation on Organic Thin Film Solar Cells" The 15th International Discussion & Conference on Nano Interface Controlled Electronic Devices (IDC-NICE 2015) Oct.

7-10, 2015 「東京工業大学 (東京都目黒区)」
⑥ Akira Baba, Supeera Nootchanat, Apichat Pangdam, Sanong Ekgasit, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko “Fabrication of Nanostructured Metallic Grating Based Plasmonic Organic Solar Cells” Eight International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE8) June 22-24, 2015 「船堀タワー (東京都江戸川区)」

⑦ Akira Baba, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko “Investigation of Localized Plasmon/Grating-coupled Surface Plasmon Enhanced Photo-Electric Conversion” The 14th International Discussion & Conference on Nano Interface Controlled Electronic Devices (IDC-NICE 2014) Oct. 8~11, 2014 「韓国・ソウル」

⑧ Akira Baba, Mikito Fukaya, Yoshiyuki Ohta, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko “Tuning of Transmitted Surface Plasmon Resonance Based on Metallic Gratings Using Organic Thin Films” International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2014 (ICSM 2014) July 3, 2014 「フィンランド・トゥルク」

⑨ Akira Baba, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko “Multiple Plasmonic Effects on Photocurrent Generation for Organic Solar Cell Applications” 2014 MRS Spring Meeting, April 21-25, 2014 「米国カリフォルニア州サンフランシスコ」

⑩ Akira Baba, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko “Grating Surfaces via Deposition of Metal Nanoparticles and Their Plasmonic Device Applications” Japan-Thailand Joint Symposium on Advanced Nanomaterials and Devices for Electronics and Photonics (JT-AND 2014), January 13-14, 2014 「タイ・チョンブリ」

⑪ Akira Baba, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko “Enhancement of surface plasmon resonance excitations on metal grating surfaces via deposition of metal nanoparticles” 13th International Discussion and Conference on Nano Interface Controlled Electronic Devices October 16-18, 2013 「広島 RCC 文化センター (広島市)」

⑫ Akira Baba, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko “Tuning of Surface Plasmon Optical Transmission Using Conducting Polymer Films and Biosensor Applications” The 15th Asian Chemical Congress, August 22, 2013 「シンガポール」

⑬ Akira Baba, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko “Tuning of

Transmission-Surface Plasmon Resonance Using Conducting Polymer Thin Films on Metallic Grating and Biosensor Applications” The 6th International Conference on Surface Plasmon Photonics (SPP6), May 25-31, 2013 「カナダ・オタワ」

〔図書〕 (計1件)

Akira Baba, Rigoberto Advincula: “Handbook of Spectroscopy” eds. by Gauglitz, Moore and Vo-Dinh, Wiley-VCH Verlag GmbH 担当部分: 第9章-1, Surface Plasmon Spectroscopy Methods and Electrochemical Analysis, pp.1161-1178, 2014年4月出版

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ等

http://researchers.adm.niigata-u.ac.jp/html/920_ja.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

馬場 暁 (BABA AKIRA)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号: 80452077

(2) 研究分担者 (なし)

(3) 連携研究者

新保 一成 (SHINBO KAZUNARI)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号: 80272855