

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月22日現在

機関番号：13101  
 研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2011～2012  
 課題番号：23760010  
 研究課題名（和文）表面プラズモン複合励起型有機薄膜太陽電池の創製  
 研究課題名（英文）Fabrication of Combined Plasmonic Organic Thin Films Solar Cells  
 研究代表者  
 馬場 暁 (BABA AKIRA)  
 新潟大学・研究推進機構超域学術院・准教授  
 研究者番号：80452077

研究成果の概要（和文）：  
 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を用いて評価を行い、効率的なデバイス設計の指針を得るべく実験を推進した。金微粒子を担持した酸化チタン微粒子を作製し、酸化チタン上の金微粒子の濃度を変化させることで、デバイスの最適化を行った。その結果、金微粒子の濃度1at%の時に於いて、金属格子/金微粒子担持酸化チタン薄膜/色素/電解質の系において約7.5倍もの光電流増大に成功した。さらに金微粒子の濃度を上げていくと、今度は金微粒子の光吸収が大きくなるために、光電流増大が減少していくことが分かった。

研究成果の概要（英文）：  
 We studied an enhancement of electric fields by a co-excitation of propagating surface plasmon and localized surface plasmon resonances Dye/Au-loaded TiO<sub>2</sub> films were fabricated on a gold grating surface to couple with surface plasmon resonance for enhancement of photocurrent in DSSCs. The results showed that up to 7.5-fold increase in the short-circuit photocurrent can be obtained by the combination of the Au-loaded TiO<sub>2</sub> and grating-coupled surface plasmon excitation in the cells.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学  
 科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・ 応用物性・結晶工学  
 キーワード：電子デバイス・機器、超薄膜、太陽電池、電子・電気材料、プラズモニクス

1. 研究開始当初の背景  
 プラズモンを用いて入射光エネルギーを増大させる研究は、近年、特にこの1, 2年で大きな注目を浴びてきており、ヨーロッパでは EU 新プロジェクト「PRIMA (Plasmon resonance for improving the absorption of solar cells)」(<https://projectsimecbeprima>)が今年から始まるなどプラズモン増強電界の活用へ向けた研究が始まっている。これは、プラズモン電界により光のエネルギーを増大することで太陽

電池、有機 EL などのデバイスにおいて飛躍的な高効率化に寄与できるとともに、これまでに比べて薄い太陽光吸収層を用いることができるために低コスト化の観点からも重要であるためである。このようなことから、プラズモン増強電界を利用した太陽電池は最大変換効率 60%が可能といわれている量子ドット構造以外の方法、或いは量子ドット構造と組み合わせた新たな方法としても注目されており、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、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考えられてきており、その概念は Nature Materials のレビューでも今年紹介されている (H. A. Atwater, A. Polman, Nature Mater. 9 (2010) 205.)。しかしながら、これまでの所は金属微粒子を用いた局在プラズモンを利用した例がほとんどであり、太陽光の可視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、京都大や北海道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。

本研究は、これまでにほとんど報告の無い金属格子上の伝播型プラズモンと金属微粒子の局在プラズモンの両方を同時に励起し、相乗効果により大きな電界を得ようとする提案であり、これを有機薄膜太陽電池に応用し、ナノ構造制御により広い波長域に渡り得ることを目指す新たな方法である。プラズモン励起による電界増強に関する研究は、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、金属薄膜格子上での伝播型表面プラズモンと有機薄膜中に分散させた金属微粒子による局在表面プラズモンを同時に励起し、その相互作用により入射光エネルギーを飛躍的に増大する新たな方法を用いた、高効率太陽電池デバイス応用に関する基礎・応用的な研究を行う。特に、有機薄膜太陽電池におけるプラズモン複合励起機構の検討を行い、光電変換に及ぼす効果について詳細に調べる。金属格子間隔や金属微粒子の粒径を制御することにより可視域から近赤外域までの広い波長域に渡って表面プラズモンを複合励起する。また、金属微粒子の配置について詳しく検討を行うことでプラズモン複合励起高効率有機薄膜太陽電池の開発に役立てる。

## 3. 研究の方法

### (1) 金属格子上への金属微粒子の堆積と電界増強特性の評価

グレーティング基板には、DVD-R (格子間隔 740 nm) を用いた。硝酸により表面の色素を除去した後、洗浄を行いポリカーボネート基板上にクロム/金薄膜を真空蒸着法により約 50 nm 堆積した。金微粒子は、図 1 に示すように、塩化金酸を用いた還元法により溶液中で直接金格子上に合成を行った。

### (2) 伝搬型と局在型プラズモン励起電界増強による光電変換機能向上

グレーティング基板には、BD-R (格子間隔 320 nm) を用いた。ポリカーボネート基板上にクロム/金薄膜を真空蒸着法により約 150 nm 堆積した。金微粒子を担持した酸化チタン水溶液を用いて、電気泳動法により基板上に金微粒子を担持した酸化チタン薄膜を約 40 nm 堆積した。さらに、酸化チタン薄膜上に、交互吸着法により色素の吸着を行った。色素にはカチオンとして、5, 10, 15, 20-Tetrakis (1-methyl-4-pyridinio) porphyrin tetra (p-toluenesulfonate) (TMPyP), アニオンに銅クロロフィリンナトリウム(SCC)を用いた。それぞれの濃度を 0.25 mg/ml にした水溶液中に、15 分間ずつ交互に浸漬し 20 bilayers の交互吸着膜を堆積した。完成した試料を電解質である 0.1 M の  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  と 1 M の  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の混合水溶液を加えて密封した。白色光照射表面プラズモン共鳴特性は、ハロゲンランプからの光を p 偏光の平行光にした後、 $\theta - 2\theta$  ゴニオメータ上に固定された試料に照射して測定した。なお、反射光は、スペクトロメーターで分光して測定した。また光電流特性は、作製した試料に ITO 電極側から波長ソーラーシミュレーターを用いて測定した。図 1 に作製した光電極の構造を示す。

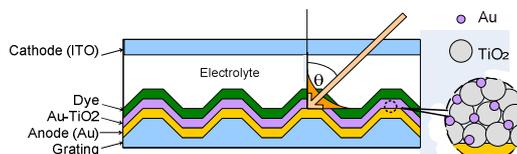


図 1. 金属格子上に金微粒子担持酸化チタン薄膜/色素を堆積した光電極の試料構造

## 4. 研究成果

### (1) 金属格子上への金属微粒子の堆積と電界増強特性の評価

図 2 に金格子上に金微粒子の直接合成堆積時間を 0, 4, 6, 8 時間とした時の AFM 表面形状を示す。図に示すように徐々に微粒子が堆積していることが確認された。また、表面プラズモン共鳴法や光吸収でも堆積を確認することができた。この基板を用いて透過型表面プラズモン共鳴特性を調べたところ、金微粒子の堆積により、透過型表面プラズモン共鳴光の増強が得られた [研究成果雑誌論文 1]。さらに、この表面プラズモン透過光増強について調べるために FDTD 電界強度シミュレーションを行った。図 3 に金格子上に金のアイランド構造が形成された場合の FDTD シミュレーション結果を示す。図に示すように、金格子のみの場合に比べて金アイランドが形成された場合は電界強度が大きくなっていることが確認され、実験結果と一致する

ことが分かった。

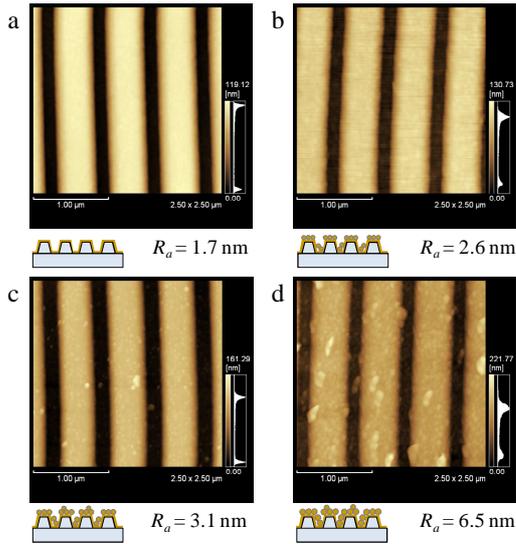


図 2. 金格子に金微粒子を堆積した時の AFM 表面像

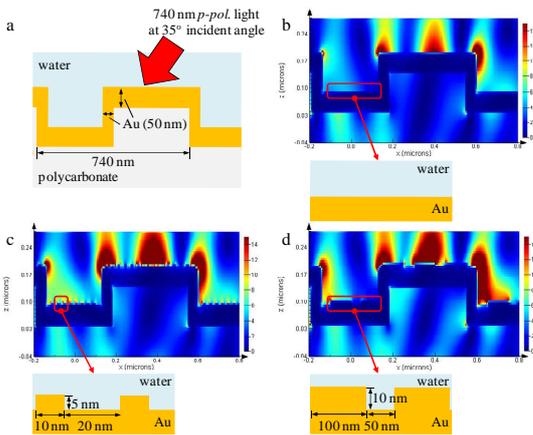


図 3. 金格子に金アイランド形状を作製した場合の FDTD 電界強度シミュレーション

(2) 伝搬型と局在型プラズモン励起電界増強による光電変換機能向上

次に、金格子に金微粒子を配置した場合の光電変換機能の向上について評価を行った。図 4 中に示すようなデバイス [BD-R グレーティング / Au / Au-loaded  $\text{TiO}_2$  / TMPyP-SCC / 電解質 / ITO] を用いて、伝搬型表面プラズモン共鳴と局在プラズモンが励起する金微粒子の光電変換に寄与する効果の検討を行った。この時、同一セルにおいて、表面プラズモンが共鳴している場合 (p 偏光照射時) と、共鳴していない場合 (s 偏光照射時) の短絡光電流の測定を、入射角度 0 度から 35 度の範囲で固定して行った。この時、伝搬型の表面プラズモンも金微粒子による効果も無い場合の短絡光電流の値を 1 として、これに対するそれぞれの条件で同様に

短絡光電流を測定した場合の値の比を縦軸で示した。図に示すように、金属格子の効果により 2 倍以上の短絡光電流が得られることが分かった。また、金属格子の効果の無い金属微粒子の場合のみは 3 倍以上にまで短絡光電流の増加が得られた。これに対して、金属格子と金属微粒子両方の効果が得られる構造での結果は両方の効果が無い場合に比べて最大で 7.5 倍もの短絡光電流が得られている。このように、伝搬型・局在型表面プラズモン両方が同時に励起する系を構築し最適化することで大きな表面プラズモン電界効果が得られることが分かる。今後、実用化のためにはこのような系をいかに実際の太陽電池構造に組み込んでいくかの技術的課題はあるが、飛躍的な効率改善が得られる可能性が示された。

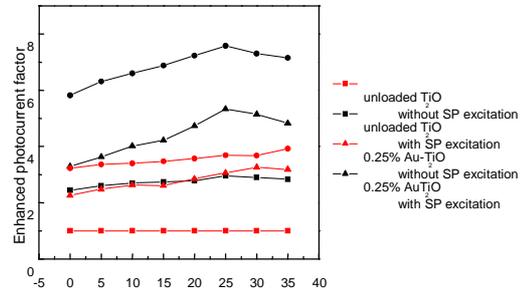


図 4. 金属格子・金微粒子の効果の無い場合に比した短絡光電流の増幅度

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- 1) Chutiparn Lertvachirapaiboon, Chirayut Supunyabut, Akira Baba, Sanong Ekgasit, Chuchaat Thammacharoen, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, and Futao Kaneko Transmission Surface Plasmon Resonance Signal Enhancement via Growth of Gold Nanoparticles on a Gold Grating Surface Plasmonics, DOI 10.1007/s11468-012-9400-2, in press
- 2) Hathaithip Ninsonti, Weerasak Chomkitichai, Akira Baba, Wiyong Kangwansupamonkon, Sukon Phanichphant, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko "Enhanced Photocurrent Properties of Dye/Au-loaded  $\text{TiO}_2$  Films by Grating-coupled Surface Plasmon Excitation" IEICE Transactions Electronics, Vol. E96-C, pp. 385-388 (2013)
- 3) Akira Baba, Kohji Tada, Rapihun Janmanee, Saengrawee Sriwichai,

- Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko, Sukon Phanichphant  
 "Controlling Surface Plasmon Optical Transmission with Electrochemical Switch Using Conducting Polymer Thin Films"  
 Advanced Functional Materials, Vol. 22, pp. 4383-4388 (2012)
- 4) Chutiparn Lertvachirapaiboon, Ryosuke Yamazaki, Prompong Pienpinijtham, Akira Baba, Sanong Ekgasit, Chuchaat Thammacharoen, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko  
 "Solution-based fabrication of gold grating film for use as a surface plasmon resonance sensor chip"  
 Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 173, pp. 316-321 (2012)
- 5) Akira Baba, Keisuke Wakatsuki, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko  
 "Increased Short-Circuit Current in Grating-Coupled Surface Plasmon Resonance Field-Enhanced Dye-Sensitized Solar Cell"  
 Journal of Materials Chemistry, Vol. 21, pp. 16436-16441 (2011)
- 6) Akira Baba, Nobutaka Aoki, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko  
 "Grating-Coupled Surface Plasmon Enhanced Short-Circuit Current in Organic Thin-Film Photovoltaic Cells"  
 ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 3, pp2080-2084 (2011)
- [学会発表] (計 2 2 件)
- 1) Hathaithip Ninsonti, Weerasak Chomkitichai, Akira Baba, Wiyong Kangwansupamonkon, Sukon Phanichphant, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko  
 Enhanced Photocurrent of Au-TiO<sub>2</sub> Photoanode Excited by Grating-Coupled Surface Plasmon Resonance  
 第 60 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集 (2013 春 神奈川工科大学)  
 p 12-086, 27a-G14-6
- 2) Akira Baba, Hathaithip Ninsonti, Weerasak Chomkitichai, Sukon Phanichphant, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, and Futao Kaneko  
 Enhanced Photocurrent Properties of Dye/Metal-loaded TiO<sub>2</sub> Films by Grating-coupled Surface Plasmon Excitation  
 Seventh International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE7), A-011, March 17-19, 2013, Fukuoka
- 3) A. Baba, K. Shinbo, K. Kato, F. Kaneko  
 Properties of Surface Plasmon Resonance Excitations on Organic Thin Film/Metallic Grating Surfaces and Their Device Applications  
 The 12th International Discussion & Conference on Nano Interface Controlled Electronic Devices (IDC-NICE 2012), IA12, Oct. 24~27, 2012
- 4) Weerasak Chomkitichai, Hathaithip Ninsonti, Akira Baba, Sukon Phanichphant, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko  
 Surface Plasmon Resonance Enhanced Photocurrent Properties of Ag-loaded Titanium Dioxide Composite/Dye on Metallic Grating Surface  
 SSDM2012 (Solid State Devices and Materials), PS-10-14 Sept. 25-27 2012 (京都市)
- 5) Hathaithip Ninsonti, Weerasak Chomkitichai, Akira Baba, Wiyong Kangwansupamonkon, Sukon Phanichphant, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko  
 Photocurrent Enhancement in Dye-Sensitized Solar Cells with Au-loaded TiO<sub>2</sub> on Metallic Grating Surface  
 SSDM2012 (Solid State Devices and Materials), Sept. 25-27 2012, Kyoto M-7-1 (京都市)
- 6) D. Murashima, Y. Kuromori, A. Baba, K. Shinbo, K. Kato, F. Kaneko  
 Photocurrent Properties of Grating Coupled-Surface Plasmon Enhanced Organic Solar Cells  
 IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), C-1-P24-014, September 23-28, 2012 (横浜市)
- 7) H. Ninsonti, W. Chomkitichai, A. Baba, W. Kangwansupamonkon, S. Phanichphant, K. Shinbo, K. Kato, F. Kaneko  
 Enhanced Photovoltaic Properties in Dye-sensitized Solar Cell Using Au-loaded TiO<sub>2</sub>  
 KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, PB42, August 29-September 1, 2012 (仙台市)
- 8) A. Baba, K. Shinbo, K. Kato, F. Kaneko  
 Surface Plasmon Enhanced-Photocurrent Generation in Organic Thin Films  
 14th International Conference on

- Organized Molecular Films, ICOMF14 (LB14), PB-074, Paris, July 10-13, 2012 (フランスパリ)
- 9) Akira Baba, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko  
Enhanced Optical Field and Photocurrent at Metal Nanoparticles/Metallic Grating Interface  
Gordon Research Conference, Plasmonics (Light-Matter Interaction at the Nanoscale), Colby College, Maine USA, June 10-15, 2012 (米国メイン州)
- 10) Weerasak Chomkitichai, Hathaitip Ninsonti, Akira Baba, Sukon Phanichphant, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko  
Surface Plasmon Resonance Enhanced Photocurrent of Dye/Ag-loaded Titanium Dioxide Thin Film on Metallic Grating Surface  
The 7th International Symposium on Organic Molecular Electronics, P-8, June 6-7, 2012 (東京)
- 11) Hathaitip Ninsonti, Weerasak Chomkitichai, Akira Baba, Wiyong Kangwansupamonkon, Sukon Phanichphant, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko  
Enhanced Photocurrent Properties of Dye/Au-loaded TiO<sub>2</sub> Films by Grating-coupled Surface Plasmon Excitation  
The 7th International Symposium on Organic Molecular Electronics, P-7, June 6-7, 2012 (東京)
- 12) ラートバチラハ<sup>イ</sup>ホ<sup>ン</sup>, チュティハ<sup>ン</sup>, 馬場暁, エクガシット, サノン, チュチャート, タマチャロエン, 新保一成, 加藤景三, 金子双男  
金属格子に配置した銀微粒子による表面プラズモン共鳴と距離依存特性  
電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会 OME-13, 2012年5月24日、東京
- 13) Akira Baba, Kohji Tada, Rapihun Janmanee, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko, Saengrawee Sriwichai, Sukon Phanichphant  
Active Plasmonic Devices Based on Metallic Gratings with Electrochromic Conducting Polymers  
International Symposium on Surface Science -Towards Nano-, Bio-, and Green Innovation- (ISSS-6), 1161, December 2011 (東京)
- 14) Akira Baba, Dai Murashima, Nobutaka Aoki, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko  
Plasmonic-Enhanced Organic Solar Cells Based on Grating Structures  
Materials Research Society Fall Meeting 2011, J7.22, November 2011 (米国ボストン)
- 15) Akira Baba, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko  
Grating-based Transmission Surface Plasmonic Devices  
IUPAC 7<sup>th</sup> International Conference on Novel Materials and Synthesis (NMS-VII) & 21<sup>st</sup> International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXI), B7, October, 2011 (中国上海)
- 16) Akira Baba, Dai Murashima, Nobutaka Aoki, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko  
Improvement of Short-Circuit Current in Plasmonic Organic Solar Cells Based on Grating Structures  
2011 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2011), BL-2-7, September, 2011 (名古屋市)
- 17) Chutiparn Lertvachirapaiboon, Akira Baba, Sanong Ekgasit, Chuchaat Thammacharoen, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, and Futao Kaneko  
Enhanced Transmission Surface Plasmon Resonance Signal via Growth of Gold Nanoparticles on Grating Surface  
KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, PA005, September, 2011 (韓国慶州)
- 18) Akira Baba, Rapihun Janmanee, Kohji Tada, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko, Saengrawee Sriwichai, Sukon Phanichphant  
Tunable Surface Plasmon Optical Transmission by Electrochemical Switch of Conducting Polymers  
KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, OPD-0-02, September, 2011 (韓国慶州)
- 19) Chutiparn Lertvachirapaiboon, Akira Baba, Sanong Ekgasit, Chuchaat Thammacharoen, Kazunari Shinbo, Keizo Kato and Futao Kaneko  
Gold nanoparticles synthesis used for sensor applications  
2011 International Symposium on Electrical Insulating Materials (ISEIM 2011), MVP2-17 September, 2011 (京都市)
- 20) 若月慶介, 馬場暁, 新保一成, 加藤景三, 金子双男  
金属格子/p型酸化ニッケル電極上での表面プラズモン増強  
色素増感光電変換特性の評価  
第59回応用物理学関係連合講演会 講

演予稿集 (2012 春 早稲田大学)  
p, 12-105, 16p-E7-2

- 21) Akira Baba, Nobutaka Aoki, Dai Murashima, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko  
Fabrication of Grating-Coupling Surface Plasmon Resonance Enhanced Organic Photovoltaic Devices  
International Conference on Materials for Advanced Technologies, R-P02-7, June 2011(シンガポール)
- 22) Akira Baba, Keisuke Wakatsuki, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko  
Increased Short-Circuit Current in Grating-Coupling Surface Plasmon Resonance Field-Enhanced Dye-Sensitized Solar Cell  
The International Conference on Surface Plasmon Photonics, TuB-2, May 2011(韓国釜山)

[図書] (計 5 件)

- 1) 馬場 暁  
「プラズモンが生み出すこれからの研究開発テーマ ～実用化に向けた求められる技術と課題～」  
月刊 研究開発リーダー、技術情報協会、pp52-56, 2013 年 4 月号
- 2) 馬場暁、新保一成、加藤景三、金子双男：  
「プラズモンナノ材料開発の最前線と応用」(山田淳監修)、シーエムシー出版、担当部分：第 14 章-4 有機薄膜太陽電池：ドライプロセスナノ構造形成、pp232-239, 2013 年 4 月出版
- 3) 馬場 暁、新保一成、加藤景三、金子双男  
「表面プラズモン励起を利用した有機太陽電池」  
月刊ディスプレイ、テクノタイムズ社、pp15-20, 2012 年 7 月号
- 4) 馬場暁、新保一成、加藤景三、金子双男：  
「高効率太陽電池—高効率化に向けた各種太陽電池の研究・開発最前線—」、(壮光舎編集) エヌ・ティー・エス、2012 年 5 月出版、担当部分：第 5 章-2 金属格子表面プラズモン励起共鳴有機系太陽電池の開発、pp278-285
- 5) 馬場暁：「PEDOT の材料物性とデバイス応用」(奥崎秀典監修)、サイエンス&テクノロジー社、2012 年 3 月出版、担当部分：第 6 章第 7 節[1] PEDOT の表面プラズモン共鳴を用いたセンサ pp. 318-328

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：透過光制御デバイス

発明者：馬場 暁、ジャンマニ ラビ° パン、多田孝司、新保一成、加藤景三、金子双男

権利者：新潟大学

種類：特許

番号：特願 2011-131702 (PCT/JP2012/064867)

出願年月日：2011 年 6 月 13 日出願 (2012 年 6 月 11 日 PCT 出願)

国内外の別：国内、国外 PCT 出願

○取得状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

[その他]

ホームページ等

<http://researchers.adm.niigata-u.ac.jp/R/staff/?userId=920>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

馬場 暁 (BABA AKIRA)

新潟大学・研究推進機構超域学術院・

准教授

研究者番号：8 0 4 5 2 0 7 7

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：