

## 論文の内容の要旨

論文題目 Application of Surface Plasmon Resonance to Photonic Devices

(表面プラズモン共鳴を利用した光デバイスの性能向上)

氏名 石川 敬司

### 1. Introduction

表面プラズモン共鳴 (Surface Plasmon Resonance) とは、金属表面における電子の集団振動 (表面プラズモン) を光励起することで、励起光による電磁場と励起された表面プラズモンによる電磁場とが共鳴し、金属表面から数十 nm 程度の極近傍において電磁場強度が著しく増大する現象である。本研究では、表面プラズモン共鳴を実際の光デバイスに応用できる可能性を検討することを目的とし、色素増感型太陽電池、および微粒子配列結晶を用いた発光デバイスへの応用を検討した。両者における光応答は、それぞれ、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子膜の細孔表面に吸着させた色素、および結晶のナノ細孔中での色素分子であり、金属微粒子を担持して表面プラズモン共鳴を発現することが期待できる。

### 2. Utilization of the surface plasmon resonance to dye-sensitized solar cells

#### 2.1 実験

アノードは、透明導電性膜基板上にレーザーアブレーション法により作製した TiO<sub>2</sub> 緻密膜を Ru 系色素 [ cis-(SCN)<sub>2</sub>bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)Ru(II) ] のエタノール溶液に浸漬して吸着させて作製した。一方、カソードは、同基板上に Pt をスパッタリングにて製膜した。これらの電極と熱可塑性ポリマー及び Co(phen)<sub>3</sub><sup>3+/2+</sup> 系電解液を用いて電池とした。上記電池を分解し、アセトニトリルで軽く洗浄後、真空蒸着により Ag 重量膜厚 4.1, 7.4nm (ICPにて定量後、均一な重量膜厚として算出) で製膜した。これをアノードとして Ag なし電池と同様に電池を作製した。電池の概念図を Fig.1 に示す。

Ag 蒸着前後における電池の分光感度スペクトル測定を行った。

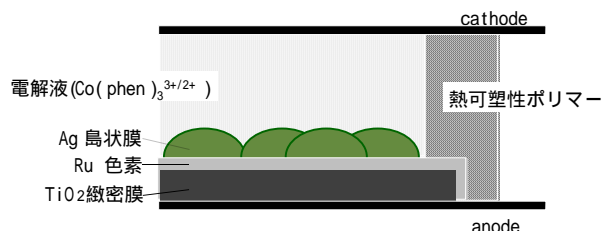


Fig.1 作成したセルの構造

#### 2.2 結果と考察

Ag=4.1nm における色素なしおよび色素ありの電池の短絡電流密度の分光感度特性をそれぞれ Fig.2、Fig.3 に示す。Fig.2 において、370[nm]付近の光電流が TiO<sub>2</sub> に由来し、その電流が Ag 蒸着によって減少することがわかる。これは、TiO<sub>2</sub>-電解液界面において Ag が存在することにより、電解液-TiO<sub>2</sub> という電子移動が阻害されるためと考えられる。また、可視光域で Ag 蒸着による電流増大がみられ、Ag 微粒子による光電流が生じていると考えられる。

Fig.3 においても、可視光域で電流増大が見られ、その増大量が色素のないセルにおける増大効果よりも大きいことから、その要因として Ag 微粒子に由来する電流よりも Ag プラズモンによる色素の光吸収増大に起因する効果が支配的であるといえる。

Ag の蒸着量や色素の吸着量を変えると、光電流が減少する場合もある。TiO<sub>2</sub> と電解液の界面における銀の存在によって TiO<sub>2</sub> 表面の障壁が変化することや、色素励起電子の銀を介した再結合によって、光電流の減少が生じると考えられる。

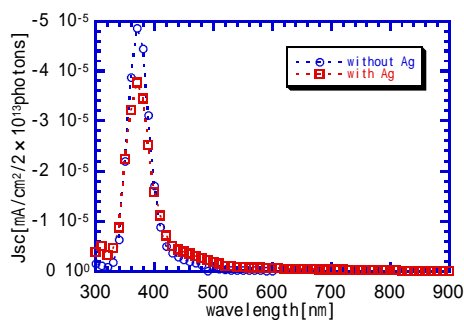


Fig.2 分光感度スペクトル(色素なし, Ag=4.1nm)

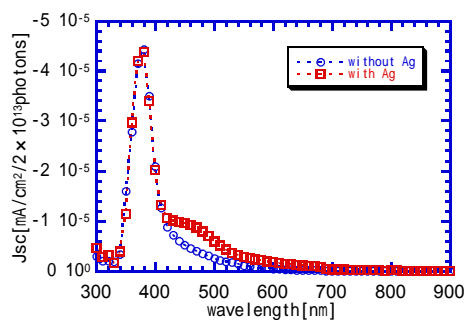


Fig.3 分光感度スペクトル(色素あり, Ag=4.1nm)

### 3. Formation process of three-dimensional arrays from silica spheres

本節では、シリカ球の自然沈降堆積法による 3 次元配列過程を共焦点レーザー顕微鏡により直接観察し、配列過程の解析を行った。

#### 3.1. 実験

自然沈降堆積法による 3 次元配列構造作製には、多分散度が 5%以内のシリカ球 (粒径 D : 700nm、1000nm、1500nm) を用いた。これらの水分散液をカバーガラス基板上に滴下してシリカ球を堆積させた。その際、共焦点レーザー顕微鏡により、カバーガラス基板の下部から堆積過程を観察した。分散液の濃度、pH を変化させ、乾燥前後での比較も行った。また、得られた像から単位面積あたりのシリカ球の個数  $N$  [個  $m^{-2}$ ] を算出し、シリカ球の投影面積  $D^2/4 [m^2]$  を乗じた  $ND^2/4$  を充填率と定義し、評価した。得られた像の全ての粒子の中心間距離をカウントした動径分布関数も併せて評価した。

#### 3.2 結果と考察

充填率変化の速度過程を明らかにするために、速度式を考えた。まず、充填率変化は、最終的な充填率との差でその速度が決まるとし、(下記(1)式) 初期の充填率変化は沈降による物質移動のみによって決まる(2)式)とした。沈降開始時は充填率を 0 とすると(3)式) (4)式)の速度式が成り立つ。

$$\frac{d\theta_1}{dt} = k(\theta^* - \theta_1) \quad (1)$$

$$\frac{d\theta_1}{dt} = \frac{\pi d^2 f}{4} \quad \text{at } t=0 \quad (2)$$

$$\theta_1 = 0 \quad \text{at } t=0 \quad (3)$$

$$\frac{\theta_1}{\theta^*} = 1 - \exp(-kt) \quad \text{where } k = \frac{\pi d^2 f}{4\theta^*} \quad (4)$$

これを実験値とともにプロットしたものが Fig.4 になる。沈降初期における物質移動に伴う充填率の上昇については実験値と計算値はよく一致するが、沈降中期以降においては、計算値は実験値より大きな値を示す。これは、沈降がすすむとすでに堆積している粒子によって沈降してくる粒子に静電反発力による上向きの力がかかり、沈降速度を減じていると考えられる。Fig.5 に上下 2 つの粒子にかかる静電反発力を下向きの(重力-浮力)との比でプロットしたものを示す。数  $\mu\text{m}$  程度の粒子間距離において、下向きの重力に対して静電反発力が大きく効いてきており、より粒径の小さい 700nm において顕著であることも、Fig.4 の結果と対応している。

Fig.6 は、最終的な充填率の堆積層数に対する依存性であるが、堆積層数が大きいほど、最終的な充填率が大きい、すなわち、粒子間距離が小さいことがわかる。これは、上部粒子からの圧密の影響が考えられる。

堆積がすすむことで、粒子間の反発力によって粒子の配列がおこるが、さらに粒子が沈降することで圧密がかかり、配列構造を保ちながら粒子間距離が短縮することがわかった。

以上より、自然沈降堆積法におけるシリカ球の 3 次元配列を直接観察し、液中の堆積の挙動を解明した。充填速度、構造形成、構造固定において粒子間力の影響が大きいことがわかった。

#### 4. Utilization of the surface plasmon resonance to emission devices

本節では、シリカ球配列結晶を利用した発光デバイスにおける、表面プラズモン共鳴の影響を評価した。

##### 4.1 実験

粒径 300nm のシリカ球微粒子分散液に振とうを加えながらシリカ球を沈降させて配列構造を作製した後、乾燥させ、500 で焼成してシリカ球配列結晶を作製した。この細孔表面を(3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane によって化学修飾し、銀微粒子エタノール分散液(粒径:5~10nm、日本ペイント製)に浸漬して銀を担持した。さらに細孔内に色素(Rhodamine 6G)を導入し、発光特性を評価した。また、Ag 微粒子存在下における色素の吸収スペクトル変化を測定した。吸収スペクトル測定では、配列結晶ではなくガラス基板上的シリカ球薄膜(~10  $\mu\text{m}$ )を用い、Ag の担持等は上記と同じように行った。

##### 4.2 結果と考察

Fig.7 に Ag 担持をしないときの配列結晶中の色素の発光スペクトルを示す。9.5mW 程度の励起光強度において、スペクトルの狭線化がみられる。一方、Fig.8 に示した Ag 担持のものは、1.2mW 程度で狭線化が見られる。すなわち、Ag の存在によって、狭線化の閾値が下がっていることがわかる。閾値の変化を見るために、励起光強度に対するピーク位置の変化を Fig.9 に示す。ピーク位置の変化は、Ag の存在下で励起光強度が 1/10 程度になっている。これは、発光効率が Ag の存在下で 10 倍になっていることに対応していると考えられる。

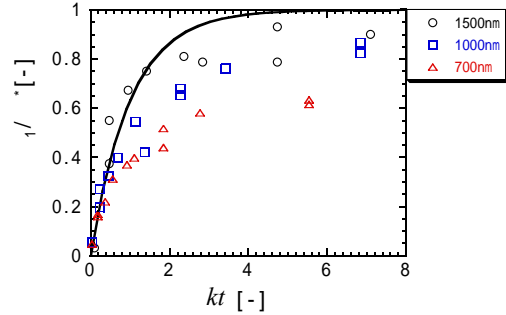


Fig.4 無次元化した充填率経時変化

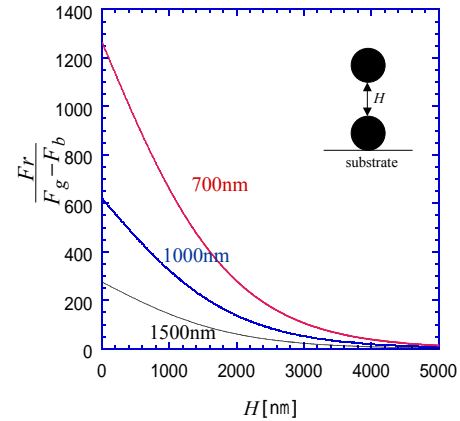


Fig.5 上向きの静電反発力

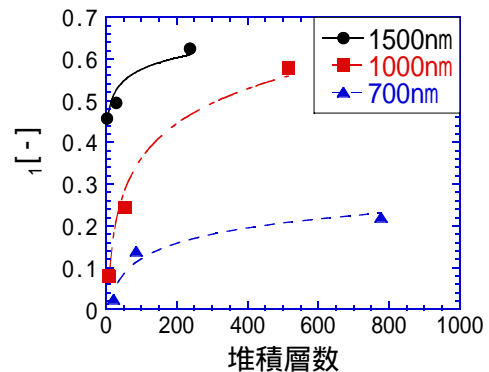


Fig.6 充填率の堆積層数依存性

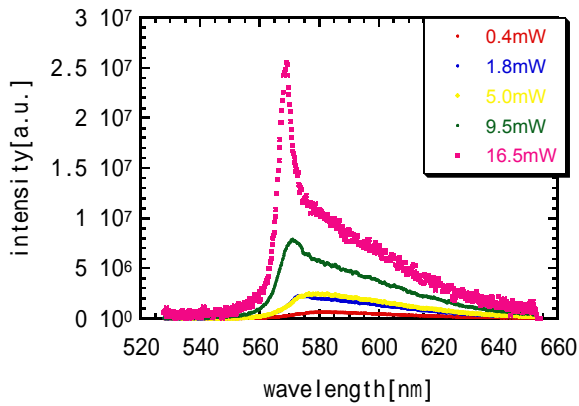


Fig.7 発光スペクトル (Ag なし)

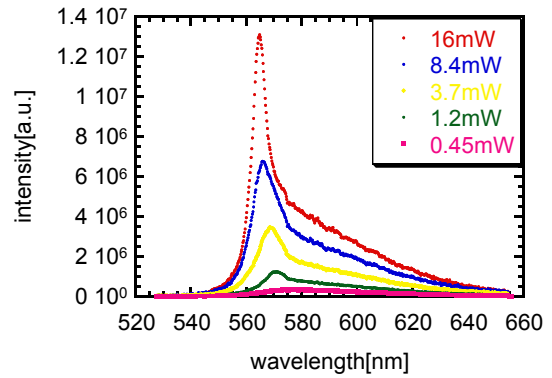


Fig.8 発光スペクトル (Ag あり)

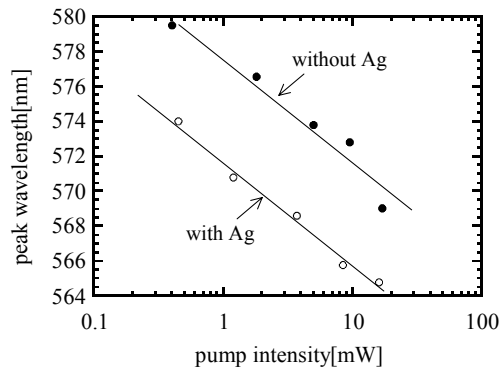


Fig.9 ピーク位置の励起光強度依存性

Ag の存在による発光効率増大の原因として、2つの理由が考えられる。一つは Ag 微粒子の光散乱によって励起光、あるいは発光の実効的な光路長が長くなること、そしてもう一つは、Ag 微粒子による表面プラズモン共鳴により、色素の吸収効率あるいは発光効率が增大することである。Fig.10 に、ガラス基板上的シリカ薄膜細孔中での色素の吸収スペクトルと Ag の存在によるその変化を示す。410nm 付近に Ag のプラズモン吸収、525nm 付近に色素の吸収に伴うピークが現れる。Ag のプラズモン吸収によるスペクトルからは、光散乱に伴う長波長側のブロードなスペクトルが見られない。一方、Ag の存在下において、色素の吸収スペクトルが著しく増大していることがわかる。このことから、Ag の存在による発光効率の増大は、Ag による光散乱ではなく、表面プラズモン共鳴であることが確かめられた。

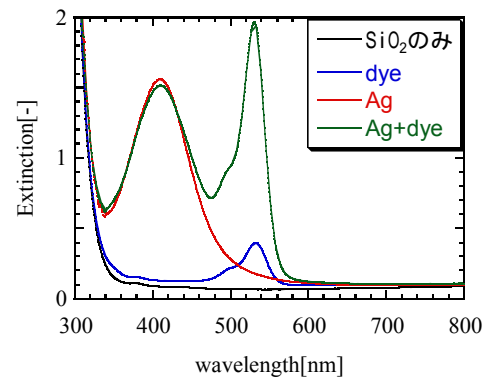


Fig.10 色素と Ag の吸収スペクトル

## 5. Conclusions

色素増感型太陽電池、および微粒子配列結晶を用いた発光デバイスにおいて、表面プラズモン共鳴の利用を検討した。

色素増感型太陽電池では、構造の明確な TiO<sub>2</sub> 緻密膜を用いて検討を行った結果、表面プラズモン共鳴による光電流の増大が確かめられたが、Ag による電極界面での悪影響が大きいことがわかった。

微粒子配列過程の解析を *in-situ* で行い、堆積過程の速度式をたてた。速度、配列構造形成、構造過程において、粒子間の静電反発力の影響が重要であることがわかった。

配列結晶を用いた発光デバイスへの表面プラズモン共鳴の応用を検討したところ、表面プラズモン共鳴による効果として 10 倍程度の発光効率増大を達成した。