

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	広帯域光吸収を呈するプラズモニックナノ構造とその有機太陽電池への応用
Title(English)	
著者(和文)	鷹取賢太郎
Author(English)	Kentaro Takatori
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10860号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:岡本 隆之,梶川 浩太郎,伊藤 治彦,松下 祥子,三宮 工,岩見 健太郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10860号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

広帯域光吸収を呈する
プラズモニックナノ構造と
その有機太陽電池への応用

平成29年度 博士論文

東京工業大学大学院

総合理工学研究科
物理電子システム創造専攻

鷹取 賢太郎

目 次

第 1 章	序論	1
1.1	表面プラズモンによる光吸収とデバイス応用	1
1.2	本研究の目的	2
1.3	本論文の構成	3
第 2 章	表面プラズモンによる広帯域光吸収	5
2.1	表面プラズモンによる光吸収	5
2.2	一般的なプラズモニック構造における光吸収	8
2.3	完全吸収体による光吸収	9
2.4	広帯域光吸収体	14
2.5	まとめ	17
第 3 章	ナノ粒子を用いた広帯域光吸収体	19
3.1	広帯域光吸収体の構造	19
3.2	作製方法および光学特性の測定方法	20
3.2.1	シリカ粒子の固定	21
3.2.2	MIM 構造の形成	24
3.2.3	膜厚の測定方法	25
3.2.4	光学特性の測定方法	26
3.2.5	吸収率の入射角および偏光依存性の測定方法	30
3.2.6	平行平面界面を持つ多層膜の反射率	31
3.3	凹凸 MIM の光学特性	33
3.3.1	吸収率の PMMA 薄膜の膜厚依存性	33
3.3.2	吸収率の入射側の金属の膜厚依存性	34
3.3.3	吸収率の粒子の被覆率依存性	34
3.3.4	吸収率の金属種依存性	36
3.3.5	吸収率の入射角および偏光依存性	38
3.4	FDTD 法による解析	41

3.4.1	凹凸 MIM のモデリング	42
3.4.2	被覆角の決定	43
3.4.3	単純なモデルによる解析	46
3.4.4	吸収率の PMMA 薄膜の膜厚依存性	49
3.5	まとめ	54
第 4 章	有機太陽電池の入射側電極としての広帯域光吸収体	55
4.1	有機太陽電池の入射側電極	55
4.1.1	ITO 電極の欠点とその置き換え	55
4.1.2	プラズモニック電極の構造	58
4.2	プラズモニック電極の作製法	59
4.3	プラズモニック電極の光学特性	59
4.3.1	測定方法	59
4.3.2	測定結果	59
4.4	プラズモニック電極の電気的特性	61
4.4.1	測定方法	61
4.4.2	測定結果	70
4.5	まとめ	71
第 5 章	プラズモニック太陽電池の作製と評価	73
5.1	プラズモニック太陽電池	73
5.1.1	有機太陽電池の歴史	73
5.1.2	有機太陽電池の動作原理	75
5.1.3	ITO を用いた有機太陽電池	76
5.1.4	プラズモニック太陽電池の構造	77
5.2	有機太陽電池の作製	80
5.2.1	ITO 基板のエッチング	80
5.2.2	ITO 基板の洗浄	81
5.2.3	TiO ₂ のスパッタリング	81
5.2.4	P3HT:PCBM と PEDOT:PSS の塗布	81
5.2.5	MoO ₃ と銀の蒸着	83
5.3	太陽電池の評価方法	84
5.3.1	太陽光スペクトルとエアマス	84
5.3.2	フィルファクターと変換効率	86

5.3.3	量子効率	87
5.3.4	測定系	88
5.4	太陽電池の作製条件の最適化	92
5.4.1	P3HT:PCBM 膜厚の最適化	92
5.4.2	アニール条件の最適化	95
5.4.3	TiO ₂ 膜厚の最適化	97
5.4.4	PEDOT:PSS 膜厚の最適化	101
5.4.5	MoO ₃ 膜厚の最適化	102
5.4.6	プラズモニック電極の膜厚の最適化	102
5.5	最適化された太陽電池の測定結果と比較	103
5.5.1	I-V 特性の測定結果	103
5.5.2	プラズモニック電極の発電への寄与	104
5.5.3	外部量子効率の測定結果	109
5.5.4	プラズモニック太陽電池における光吸収の分離	114
5.6	まとめ	116
第 6 章	シアニン色素を用いた表面励起子ポラリトン	117
6.1	有機色素による表面励起子ポラリトン	117
6.2	TDBC の吸収スペクトルと誘電関数	119
6.2.1	試料の作製方法	119
6.2.2	膜厚の測定	120
6.2.3	吸収スペクトルと誘電関数	121
6.3	Kretschmann–Raether 配置における反射測定	123
6.3.1	測定方法	123
6.3.2	試料の膜厚の算出方法	123
6.3.3	測定結果	127
6.4	共鳴角の膜厚依存性	130
6.5	表面励起子ポラリトンによる光吸収の広帯域化	133
6.6	まとめ	135
第 7 章	結論	137
	参考文献	141

第1章 序論

1.1 表面プラズモンによる光吸収とデバイス応用

金属はその高い導電性から電極や導線として用いられ、また光学的には高い反射率を示すことから反射鏡の材料としても用いられる。これらの特性はいずれも金属中の自由電子密度の高さに起因する。金属に含まれる高密度の自由電子によって電気が流れやすく、またそれら自由電子によって外部からの電磁波は金属表面において反射される。一方自由電子の集団的振動はプラズモン (plasmon) と呼ばれる。プラズモンは縦波であるため、通常横波である入射光と結合することはない。しかし金属に微細な構造を形成することで入射光とプラズモンを結合させることができる。これにより、入射光は金属と誘電体界面を伝搬する電磁波に変換され、金属および誘電体に吸収されて減衰しながら界面を伝搬する。この表面電磁波を表面プラズモンポラリトンと呼ぶ [1]。これは省略して表面プラズモンや単にプラズモンとも呼ばれる。表面プラズモンを担持する構造 (プラズモニック構造) としてこれまで様々なものが提案されてきたが、一般的に狭帯域の光吸収を示すことが知られている [2, 3]。この時の共鳴周波数は周囲の媒質との距離やその誘電率に非常に敏感に変化するので、ナノ定規 [4] やバイオセンサー [5, 6] としての応用のためによく研究されてきた。

なかでも誘電体を金属で挟んだ金属-誘電体-金属 (MIM) 構造の片側の金属をスリットやディスク状に加工したものは完全吸収体とも呼ばれ [7, 8]、非常に強い光吸収を示す。完全吸収体による光吸収の原理は磁気共鳴によって説明されることが多く、入射光の磁場によって光吸収が誘起されることから、TM 偏光に関して入射角にほとんど依存することのない光吸収を示すことが特徴である。

一方で表面プラズモンによる広帯域の光吸収を実現することによって太陽電池 [9–12]、熱輻射デバイス [13, 14]、光学フィルムといった様々なデバイスの効率や機能を増強したり、その用途を拡張することが期待されている。最近太陽電池にプラズモニック構造を取り入れ、励起される表面プラズモンによって活性層における光吸収を増強する試みが行われている。活性層とは太陽電池において光を吸収して発電する層のことを指す。ナノサイズに加工された金属を太陽電池に導入することで金属の表面近傍に表面プラズモンが励起され、活性層材料に吸収される。これによって活性層材料の光吸収が貧弱な波長領域においても、効率的な

発電を促すことが期待できる。一般的な太陽電池における活性層の吸収帯域は可視から近赤外領域と広く、広帯域において太陽光の吸収を増強することで変換効率の向上が期待されている。そこで広帯域において入射光を表面プラズモンに変換し、活性層の光吸収を増強できるプラズモニック構造が求められている。

また放射冷却デバイスにおいても広帯域吸収体が求められている [13, 14]。放射冷却とは物質が持つ熱を電磁波として放出しながら冷える現象のことである。物質の放射率はキルヒホッフの法則から吸収率に等しい。つまり吸収率が高いほど多くのエネルギーを放射する。地球の大気は 8–13 μm の波長領域において大きな透過率を有しており、この帯域全域において吸収率が高い物質を作製することができれば、効率的に宇宙空間に熱を放出することができる。

しかしこのようなデバイスへの有効性や持続可能エネルギーへの高い関心にもかかわらず、表面プラズモンを用いた広帯域光吸収体の報告は、狭帯域のものと比較するとはるかに少ない [15–23]。また報告された広帯域光吸収体は、吸収率が 50% 以上を示す領域として最大で 1.7 オクターブの吸収帯域にとどまっている [23]。加えて、可視域から赤外領域にわたって大きな吸収を示すものはまだ報告されていない。またこれらの広帯域吸収帯の中には偏光依存性や入射角依存性を示すものがある。これらの依存性は太陽電池などのデバイスへの応用にあたって問題になる。例えば太陽電池の使用においては、日中太陽光がデバイスに入射する角度は地球の自転によって刻々と変化していく。このときに表面プラズモンの励起に入射角依存性があると時間によって太陽電池の性能が変化してしまい、安定した電力の供給が困難になる。また光学フィルタとして使用する場合、偏光フィルタとしての使用でない限りは偏光依存性を取り除くことは重要になる。これらの理由から入射角および偏光依存性がなく、より広帯域において高い光吸収を示す吸収体が望まれる。

1.2 本研究の目的

本研究では先行研究と比較して、さらに広帯域の光吸収を示すプラズモニック構造の開発を目的とする。その際広帯域の光吸収を呈すると同時に、入射角と偏光に依存しない吸収体を作製することを目的とする。広帯域光吸収の実現によって太陽電池、熱輻射デバイス、光学フィルタおよびボロメータなど様々なデバイスへの応用への可能性が現実的になる。本論文では具体的な応用例として、有機太陽電池の入射側電極としての広帯域光吸収体を提案する。有機太陽電池の入射側電極としては一般的に酸化インジウムスズ (ITO) が用いられるが、価格の高さや柔軟性の低さから代替電極が求められている。広帯域光吸収体を有機太陽電池の入射側電極として導入することによって、広帯域の入射光を表面プラズモンに変換し

て活性層に効率的に吸収させることが期待される。

一方で表面プラズモンを励起するための材料としては負の誘電率を有する金や銀などの金属が用いられるが、これらの金属は貴金属であり比較的成本は高い。そこで本研究ではより低コストで表面ポラリトンを励起することができる材料として、シアニン色素を用いて表面励起子ポラリトンを観測する。シアニン色素は色素増感太陽電池の増感剤としても用いられており、表面励起子ポラリトンによって光吸収を誘起することで太陽電池における光吸収ならびに発電の増強が期待できる。このような将来的なデバイスへの応用のために、本研究ではまずシアニン色素と空気の界面における表面励起子ポラリトンの励起の可能性を探る。

1.3 本論文の構成

第2章ではこれまで提案されてきたプラズモニック構造ならびにそれらにおける表面プラズモンの励起の原理を説明する。まず一般的なプラズモニック構造を用いた表面プラズモンの励起原理について説明し、表面プラズモンによる光吸収が一般的に狭帯域になる理由について言及する。そして先行研究における広帯域光吸収を呈するプラズモニック構造を紹介し、吸収帯域の拡張にあたって基礎となる考えを述べる。

第3章では提案するMIM構造に基づいた広帯域吸収体について述べる。吸収体の構造および作製手順を説明する。そして金属の膜厚など種々のパラメータを変えたときに吸収体の光学特性がどのように変化するかということについて、実際に作製した試料の測定データを示しながら説明する。また作製した吸収体の吸収率の入射角および偏光依存性について測定結果を示して説明を行う。最後に提案する吸収体の光吸収の原理について計算による解析をもとに考察する。

第4章では有機太陽電池の入射側電極として用いるための広帯域光吸収体について述べる。まず有機太陽電池とその入射側電極に関する研究背景を述べる。次に本研究で提案する広帯域吸収体の作製手順を説明する。本吸収体は広帯域における表面プラズモンの担持とともに、入射側電極としての使用に耐えうる電気伝導率を有する必要がある。そこで広帯域吸収体の膜厚を変えた時の光学特性と電気的特性の変化を測定結果を示しながら説明する。

第5章では第4章で提案した広帯域光吸収体を入射側電極として導入した有機太陽電池について述べる。まず有機太陽電池の動作原理と作製手順を述べる。つぎに活性層の膜厚など種々の条件を変えた際に変換効率など太陽電池の性能の指標となる値がどのように変化するか、測定結果を示しながら考察する。また測定した外部量子効率のスペクトルに対して光学的な観点から解析を行い、表面プラズモンによる発電への寄与の大きさについて言及する。

第6章では有機非晶質材料であるシアニン色素と空気の界面における表面励起子ポラリト

ンの観測について報告する。測定した吸収スペクトルにローレンツ振動子から成る誘電関数モデルをフィッティングすることによって色素の誘電関数を求め、表面励起子ポラリトンを励起することができる波長領域を調べる。Kretschmann–Raether 配置を用いた反射測定の実験と計算の結果を比較する。またローレンツ振動子から成る誘電関数のモデルを用いて表面励起子ポラリトンを励起できる帯域の拡張について検討する。

第7章では本研究を総括する。

第2章 表面プラズモンによる広帯域光吸収

第1章にて表面プラズモンによる光吸収は一般的に狭帯域であると述べた。本章では表面プラズモンの担持によって強い光吸収を示すプラズモニック構造の原理を説明しながら、その光吸収が狭帯域となる原因について言及する。次に先行研究において考案された完全吸収体と広帯域光吸収体を紹介し、広帯域光吸収体の設計にあたっての基本的な考え方を説明する。

2.1 表面プラズモンによる光吸収

プラズマとは電子やイオンが自由に動けるような状態を指す。金属は自由電子で満たされているので一種のプラズマ状態だということができる。プラズマ中の自由電子やイオンの集団的振動はプラズモンと呼ばれるので、金属中の自由電子の集団的振動も同様にプラズモンと呼ばれる。このような振動と空間を伝搬する電磁波が結合し、金属と誘電体の界面を伝搬する電磁波のことを表面プラズモンポラリトンと呼ぶ。以降、本論文ではこれを省略して表面プラズモンと呼ぶ。表面プラズモンの電磁場は横波の成分を持っているのでその伝搬には電磁波が付随することになる。このような状態の2つの物質の界面に局在する電磁波を表面電磁波と呼ぶ。表面プラズモンの特徴は電場増強効果と、場の閉じ込め効果である。表面プラズモンを光で励起したとき、金属と誘電体界面における電場は入射光の電場と比べて著しく増強される。表面電磁波は界面から波長程度の範囲内の空間に局在している。

光による表面プラズモンの励起や表面プラズモンの光の放射を実現するためには、自由空間を伝搬する光と表面プラズモンが結合を生じる必要がある。2つの波が結合するためには、両者が空間的に重なることはもちろん必要であり、かつプラズモンと入射光の波の角周波数 ω と波数 k が一致しなければならない。角周波数が異なっていれば、両者の間の位相差は時間とともに周期的に変化し、ある時は強め合い、またある時は打ち消しあう関係になる。そのため、波の周期より長い時間で考えると、エネルギーのやり取りは生じない。また波数 k が異なっていると伝搬とともに位相差が変化し、やはりエネルギーのやり取りは生じない。

この結合条件を分散関係を用いて説明すると、2つの波の分散曲線が交わる点でのみエネルギーのやり取りが生じる。

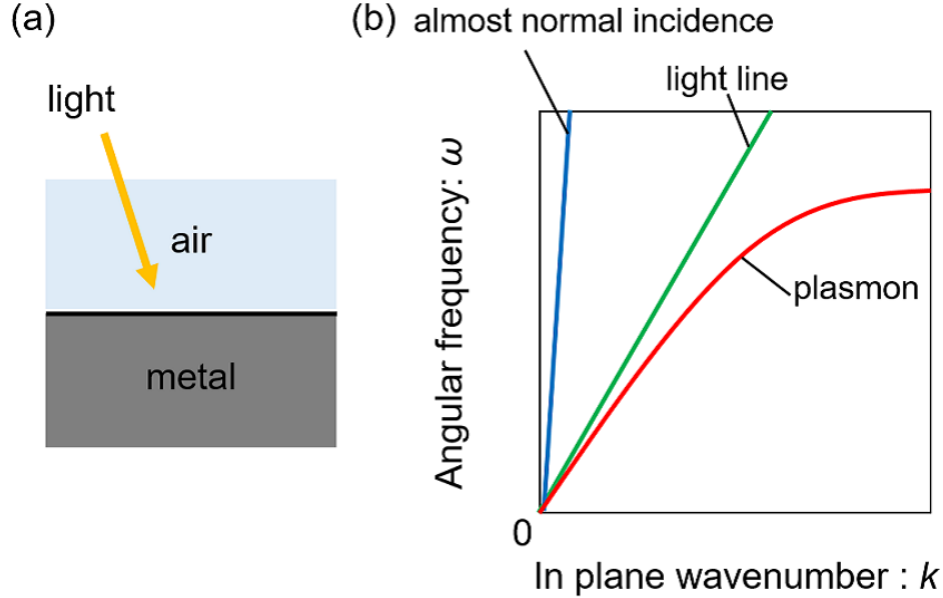


図 2.1: (a) 空気および金属の平坦な界面における光の入射と (b) その界面における入射光とプラズモンの分散曲線。

図 2.1 に空気と金属の平坦な界面における入射光とプラズモンの分散曲線を示す。入射光の界面に平行な波数成分 k_p は入射光の角周波数 ω 、入射角 θ および光速 c を用いると、 $k_p = (\omega/c)\sin\theta$ と表せる。 $\theta=90^\circ$ のときの入射光の分散曲線をライトラインとして示した。入射光の分散曲線は入射角 θ によって傾きが変化し、 θ が小さくなるにしたがって縦軸に近づいていく。一方で、平坦な金属と誘電体界面を伝搬する表面プラズモンの分散関係は、金属と誘電体の誘電率をそれぞれ ϵ_1 および ϵ_2 として次式で表される。

$$k(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (2.1)$$

この場合、ある角周波数に対して入射光の誘電体中における波数はプラズモンの波数よりも常に小さいため、入射光とプラズモンの分散曲線が交わることはなく、入射光は表面プラズモンと結合しない。しかし、金属表面にナノ構造を施したり、光学的な配置を工夫することによって表面プラズモンを励起することができる。担持される表面プラズモンの特性はプラズモニック構造によって異なり、伝搬型表面プラズモンと局在型表面プラズモンの2つに分類できる。図 2.2(a) および (b) にそれぞれの電気力線の模式図を示す。伝搬型表面プラズモ

ンは金属と誘電体の界面を減衰しながら伝搬する表面電磁波である。一方で局在型表面プラズモンは代表的には金属微粒子に担持され、その振る舞いは自由電子の偏りによって生じる双極子が振動することによって生じる放射によって説明される。これらの表面プラズモンを励起するための一般的なプラズモニック構造を図 2.2(c) および (d) に示す。伝搬型表面プラズモンは Kretschmann–Raether 配置、金属スリット、回折格子、および MIM 構造などを用いて伝搬光によって励起できる。

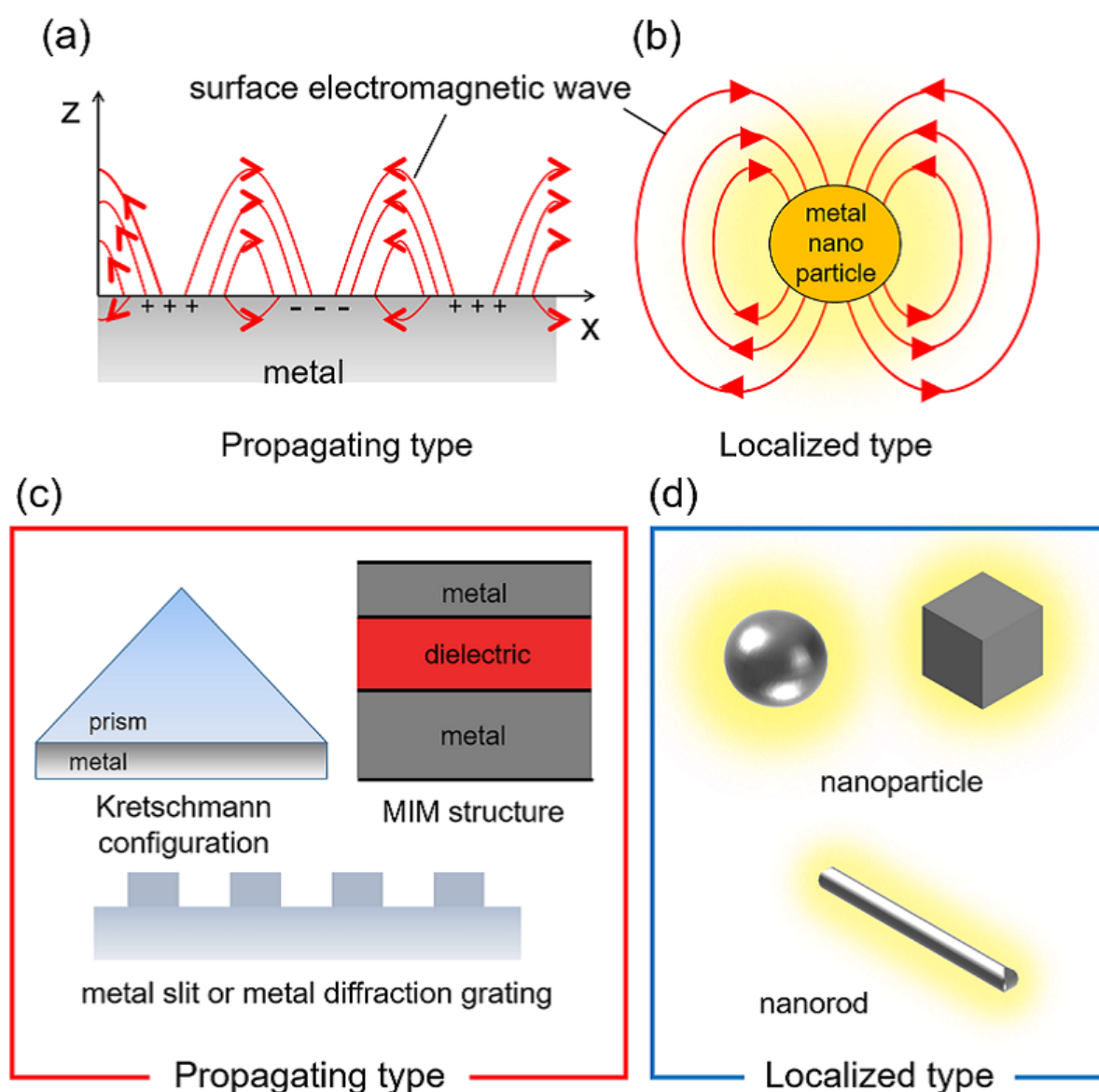


図 2.2: (a) 伝搬型表面プラズモンと (b) 局在型表面プラズモンの伝搬の模式図。(c) 伝搬型表面プラズモンと (d) 局在型表面プラズモンを励起するための一般的なプラズモニック構造。

2.2 一般的なプラズモニック構造における光吸収

まず伝搬型表面プラズモンを励起する代表的な構造として、図 2.3(a) に示す Kretschmann–Raether 配置について紹介する [24, 25]。Kretschmann–Raether 配置はプリズムの底面に金属薄膜を成膜した構造である。図 2.3(b) に Kretschmann–Raether 配置における入射光とプラズモンの分散曲線を示す。前述したように平坦な金属と空気の界面に空気側から光を入射した場合は、入射光の波数はプラズモンの波数よりも常に小さいため入射光は表面プラズモンに変換されない。しかし Kretschmann–Raether 配置のプリズム側から金属薄膜に光を入射することによって入射光の波数を大きくすることができる。こうすることによって入射光の分散曲線がプラズモンの分散曲線と交点を持ち、その交点を中心とした狭帯域の光が表面プラズモンに変換される。

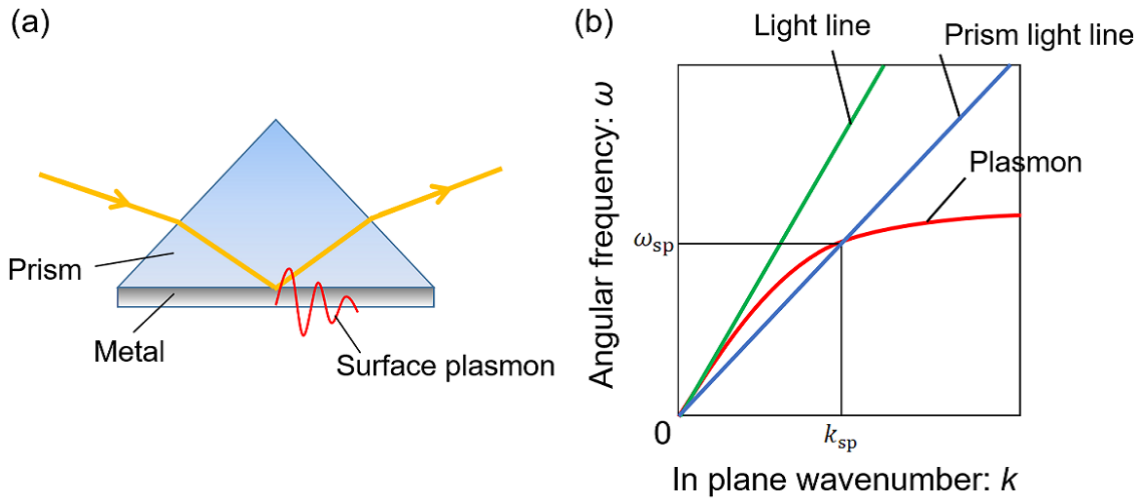


図 2.3: Kretschmann–Raether 配置の (a) 模式図と (b) 分散関係

次に局在型表面プラズモンの励起について説明する。局在型表面プラズモンは金属微小球や金属ナノロッドに担持される。図 2.4 に金属微小球を用いた局在型表面プラズモンの励起の模式図を示す。局在型表面プラズモンは伝搬型とは異なり、常に伝搬光と結合する。入射光の波長に対して金属微小球の直径が十分に小さい場合、粒子が感じる場は粒子全体にわたって一様であるとみなすことができる。金属微小球に光が入射すると、その光の電場によって金属中の自由電子が揺さぶられ、金属微小球中で電荷の偏りが発生する。この電荷の偏りは電気双極子で近似できる。この双極子によってできる新たな場は双極子放射が作る場に等しい。これを準静電場近似によって記述すると金属微小球の分極率 α は R を粒子の半

径として

$$\alpha(\omega) = 4\pi R^3 \frac{\epsilon_1(\omega) - \epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_2(\omega)}, \quad (2.2)$$

と表すことができる [26]。ここで ϵ_1 と ϵ_2 は金属微小球および周辺媒質の誘電率である。この式における分母が最小となるときが共鳴条件であり、局在型表面プラズモンが効率よく励起される。また R が波長に比べて十分に小さい時は共鳴波長が R によらないこともこの式からわかる。一般には球の半径が大きくなるにしたがって局在プラズモンの共鳴波長はシフトするが、その吸収は狭帯域である [27,28]。

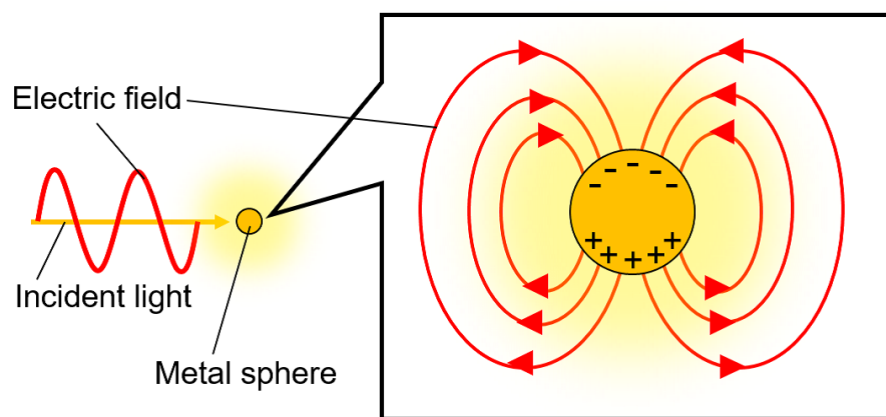


図 2.4: 金属微小球による表面プラズモンの励起

球のほかにも局在型表面プラズモンを担持する粒子としてよく用いられるのが金属ナノロッドである。金属ナノロッドとは有限の長さを持つ金属ナノワイヤのことである。金属ナノロッドに担持される局在型表面プラズモンは、図 2.5(a) に示すように長軸方向 (longitudinal) と短軸方向 (transverse) モードに分けられる [29–31]。図 2.5(b) にそれぞれのモードの励起の模式図を示す。入射光の電場の振動方向に一致する方向のモードが励起される。これは金属ナノロッドに対して光の入射方向を変える以外にその偏光を変えることでも励起するモードを制御することができることを意味する。共鳴波長は長軸モードの方が短軸モードのそれよりも長く、ロッドが長くなるにつれてその共鳴波長はさらに長くなる [31]。

2.3 完全吸収体による光吸収

前述したように伝搬光で表面プラズモンを励起する方法は様々ある。その中で最近ほぼ 100%の吸収率を示す完全吸収体 (perfect absorber) と呼ばれるプラズモニック構造が提案さ

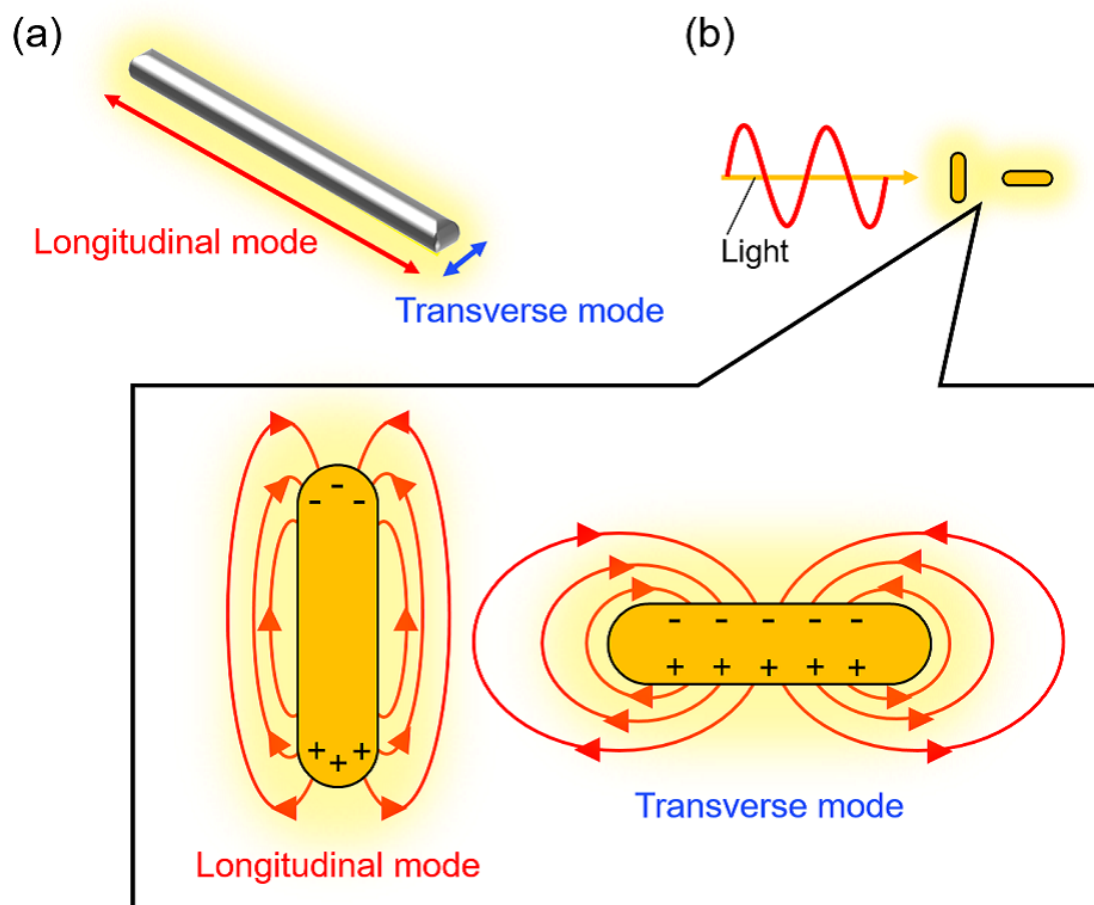


図 2.5: (a) 金属ナノロッドが担持する局在型表面プラズモンの2つのモードと (b) それらの電荷分布と電気力線の入射光との関係の模式図。

れている [7, 8, 32–34]。代表的な完全吸収体の構造を図 2.6 に示す。報告されている完全吸収体は誘電体を金属で挟んだ MIM 構造がもとになっており、その片側の金属をスリットやディスク状に加工したものが多く提案されている。純粹に金属のみによる光吸収を観測するため、誘電体層には観測する領域において透明な物質が用いられる。可視域においては SiO_2 や TiO_2 などの酸化物や PMMA などの有機物が用いられることが多い。またもう一方の金属層には光学的に厚い金属薄膜が用いられ、吸収体の透過率はほとんどゼロである。

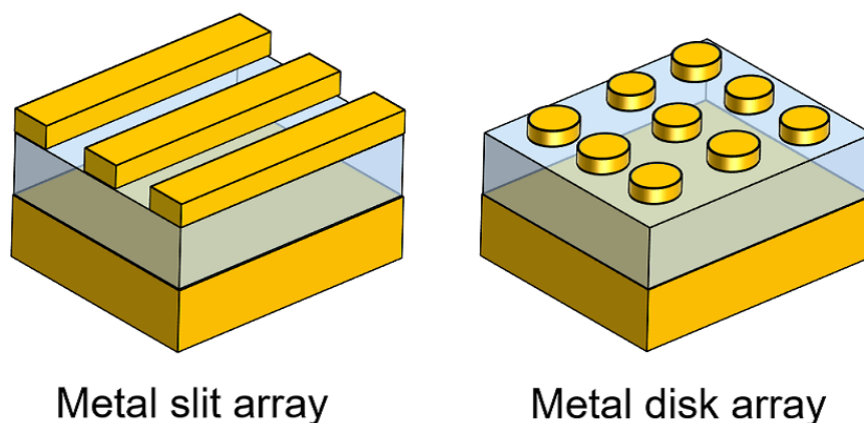


図 2.6: 金属スリットアレイや金属ディスクアレイを用いた完全吸収体

完全吸収体の光吸収の原理を説明する前に、その構造の元となっている MIM 構造の光吸収について説明を行う。図 2.7(a) に MIM 構造の模式図を示す。また図 2.7(b) に入射光の分散曲線（ライトライン）とプラズモンの分散曲線を示す。前述したように表面プラズモンを励起するにはプラズモンの分散曲線と入射光の分散曲線が交点を持つことが必要である。平坦な金属と空気の界面に空気側から光を入射した場合では、入射光は表面プラズモンに変換されない。ここで MIM 構造を用いることによって、図 2.7(b) に橙色で示した分散曲線を得ることができる。このとき、プラズモンの分散関係は単一の平坦な金属と空気の界面の時とは異なり、3つのモードによる分散曲線を有している。これらのモードの数は構造における界面の数と一致する。最も特徴的であるのが、ライトラインを横切るプラズモンのモードが現れるということである。このモードの分散曲線と入射光の分散曲線との交点において入射光は表面プラズモンに変換される。このモードはライトラインの左側では金属中では減衰しながら伝搬するエバネッセント波になっているが、誘電体中では伝搬光となっている。したがって、厳密にはライトラインよりも波数の小さい領域ではこのモードは表面プラズモンではない。しかし、両側の金属の厚さが半無限厚の場合、エネルギーが外に漏れだすことはなく、構造内に強く閉じ込められる。全ての層が平坦な MIM 構造を用いた場合、入射光の分散曲線と MIM 構造の分散曲線が交わる点は1つである。その交点における周波数を中心と

した狭帯域の入射光のみが表面プラズモンに変換され、金属に吸収されるので、表面プラズモンによる光吸収は狭帯域となる。

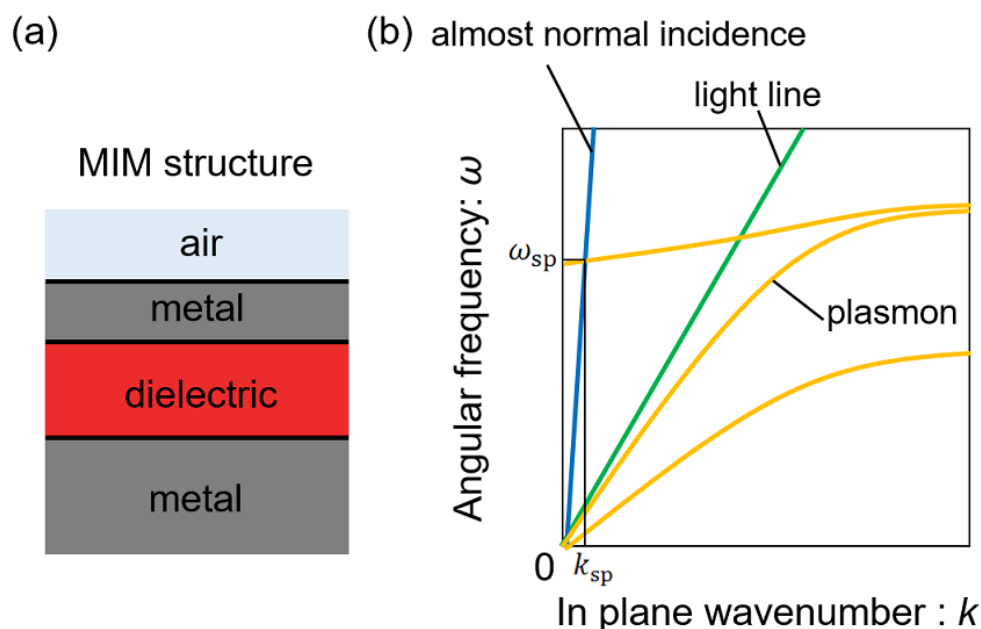


図 2.7: MIM 構造の (a) 模式図と (b) 分散関係。橙色の曲線は MIM 構造におけるプラズモンの分散曲線を示している。横軸は構造の面内方向に関する波数成分であり、緑および青色の曲線はそれぞれ入射角 $\theta=90^\circ$ および $\sim 0^\circ$ における入射光の分散曲線である。

完全吸収体の構造は MIM 構造に基づいているものの、その光吸収の原理は磁気共鳴によって説明されることが多い [7, 33, 35, 36]。例として金属ディスクを用いた完全吸収体における吸収の模式図を図 2.8 に示す。完全吸収体ではスリットやディスク側から光が入射され、入射光の磁場によって金属ディスクともう一方の厚い金属において周回電流が誘起される。この周回電流によって作られた磁場が入射光の磁場と打ち消し合うことによって強い光吸収を呈する [36]。この現象を磁気共鳴と呼ぶ。入射光は光学的に厚い金属薄膜によって透過することなく、磁気共鳴によって効率的に吸収され、非常に強い光吸収を示す。この時の共鳴波長はディスクの直径および誘電体層の屈折率と厚さに依存する。ディスクが大きくなるにつれて共鳴波長は長くなる。つまりある単一の直径を持つディスクを並べた完全吸収体では、ディスクの径に応じた非常に狭い波長領域の光を吸収する。また、誘電体層が厚くなるにつれて共鳴波長は短波長側にシフトすることが報告されている [37]。完全吸収体の大きな特徴は入射角および偏光依存性にあり、それは吸収体の構造に依存する。図 2.6 における金属スリットアレイを用いた完全吸収体では、スリットが伸びている方向に平行な成分の磁場によって磁気共鳴が誘起される。そのため垂直入射においてもその偏光依存性は非常に大き

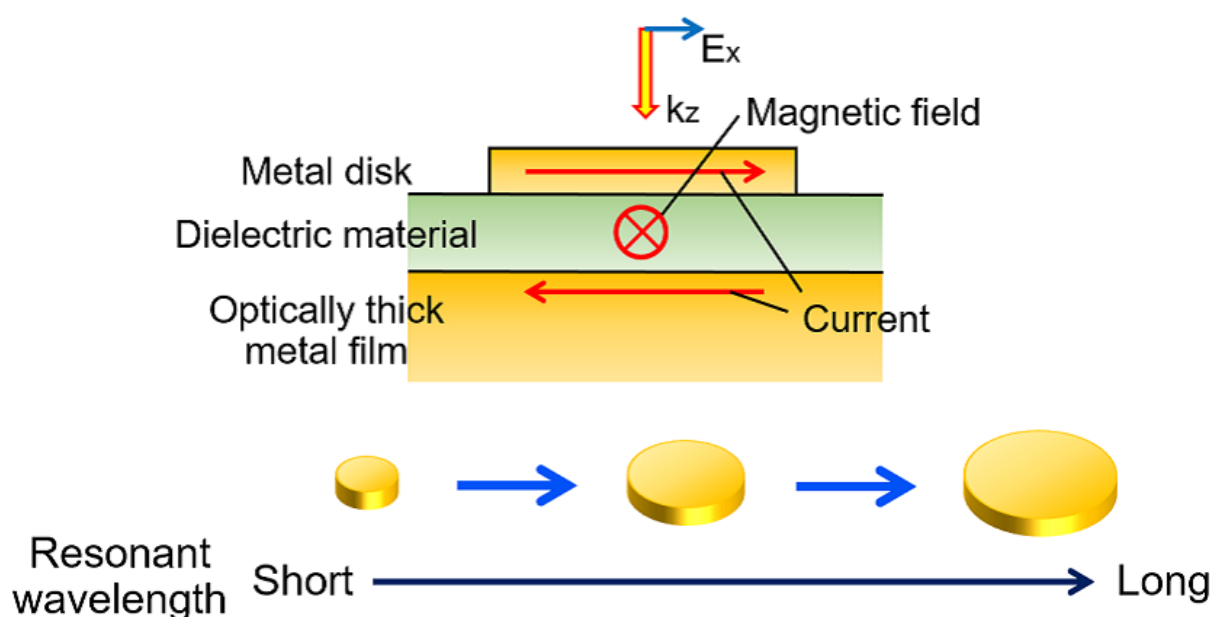


図 2.8: 金属ディスクを用いた完全吸収体における磁気共鳴

い。その一方で金属ディスクアレイを用いた構造では、金属ディスクが吸収体の面内方向に関して対称的な構造をとっていることによって、垂直偏光に関しては偏光に依存することなく磁気共鳴を誘起することができる。しかしその入射角依存性は偏光によって異なる振る舞いを示す。TM 偏光では入射角が変化しても吸収体の面内方向の磁場成分の大きさは変化しない。したがって入射角が大きい場合でも吸収率はほとんど変化しない。一方で TE 偏光では入射角が大きくなるにつれて面内方向の磁場成分の大きさが小さくなっていき、それに応じて吸収率が低下する。

このような完全吸収体の吸収率について、Cheng らは吸収体の全面積に占める金属ディスクの全面積の依存性について報告している [15]。同じ直径の金属ディスクアレイを用いた場合でも、その被覆率を変えることによって吸収率の値は変化する。彼らは被覆率 0–36% について調査を行い、被覆率が高くなるにしたがって吸収率が大きくなるということを見出した。吸収率は被覆率 10% 強までは被覆率の増加に伴って急激に増大し、そのあとは緩やかに増大する傾向を示した。このことから吸収率の高い完全吸収体の設計のためには、ある程度高い被覆率が必要であることが示された。

2.4 広帯域光吸収体

先行研究において報告されている広帯域吸収体の構造について説明する。前節で説明した完全吸収体はいずれも狭帯域の光吸収を呈するものであるが、広帯域吸収体の構造も狭帯域の光吸収を示す完全吸収体の構造に基づいている。図 2.9 に先行研究において提案された3つの広帯域吸収体の構造を示す。いずれも金属薄膜と誘電体薄膜を交互に積層した構造である。図 2.9(a) に Cheng らの考案した広帯域光吸収体の構造と吸収スペクトルを示す [15]。吸収体は完全吸収体の構造に基づいており、片側の金属薄膜をディスク状に形成して配置している。この吸収体では2種類の直径のディスクが互い違いに敷き詰められている。前述したように、金属ディスクを用いた完全吸収体ではその共鳴波長はディスクの径に依存する。つまり2種類の直径のディスクを用いることによって、図 2.9(a) に示すように2つの共鳴波長を有する吸収スペクトルを得ることができ、結果的に吸収帯域を広げることができる。また図 2.9(b) は Cui らが考案した広帯域光吸収体の構造であり、4種類の幅の金属ストライプを用いることによって光吸収を広帯域化している [21]。図 2.9(c) は Zhou らが考案した広帯域光吸収体の断面図であり、金属薄膜と誘電体薄膜を交互に積層した構造である [16]。この構造においてはすべての2つの金属薄膜の間で磁気共鳴が生じる。図に示すように台形の構造を形成することによって、金属薄膜の面内方向の長さに応じた様々な共鳴波長を得ることができ、光吸収を広帯域化している。これら広帯域光吸収体に共通することは、異なる共鳴波長を有する完全吸収体の構造を多重化した構造となっていることである [15–18, 21]。しかしこれらの構造を作製するためには電子ビーム露光法などを用いた複雑なリソグラフィ技術が必要であり、作製コストや素子の大面積化に関して課題を残している。

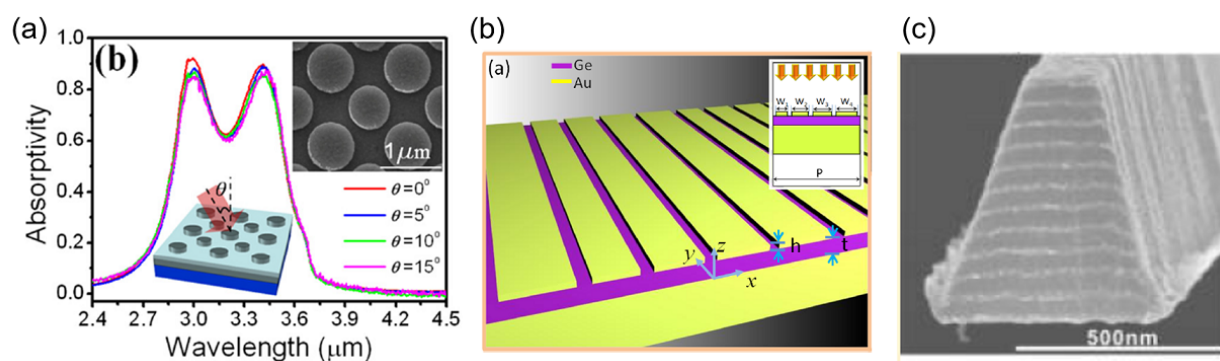


図 2.9: (a)Cheng ら、(b)Cui ら、および (c)Zhou らが考案した広帯域光吸収体 [15, 16, 21]。

そこで自己組織化の手法を用いてより簡便に作製できる広帯域光吸収体も提案されている [19, 23, 38]。自己組織化とは個々の物体が自発的に秩序だった構造を形成することである。

プラズモニクス分野では微小球やナノロッドを用いたナノ構造の形成を指すことが多い。図 2.10 に先行研究において考案された自己組織化の手法を用いて作製した広帯域光吸収体を示す。これらの吸収体の光吸収の原理は局在型表面プラズモンによって説明される。

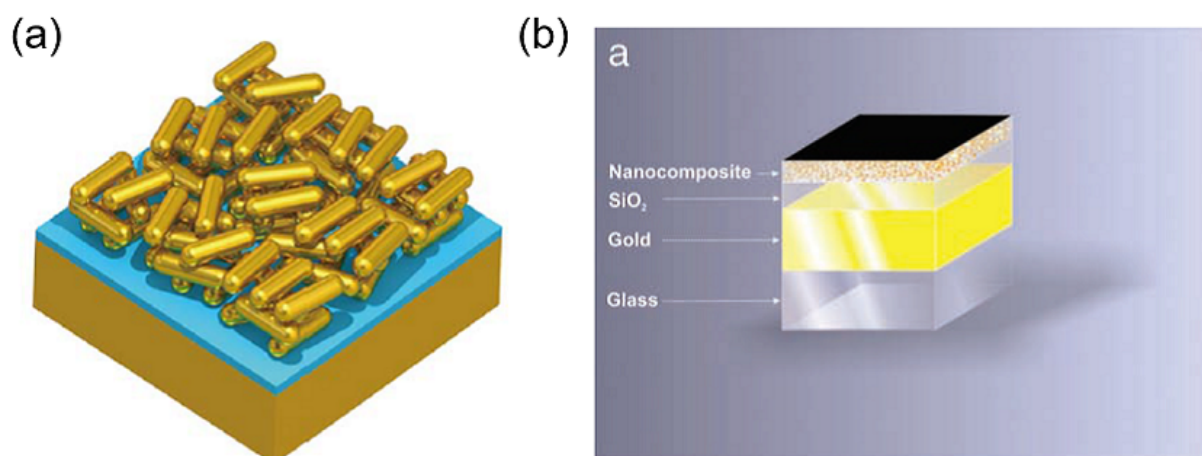


図 2.10: (a)Chen らおよび (b)Hedayati らが考案した広帯域光吸収体 [19, 23]。

図 2.10(a) は Chen らが考案した吸収体であり、金属基板 / 誘電体薄膜の構造の上に金ナノロッドをランダムに分散した構造となっている [19]。この吸収体における光吸収の原理は局在型表面プラズモンによって説明されている。孤立した金属ナノロッドにおける局在型表面プラズモンの共鳴波長はロッドの形状によって決定されるが、ランダムに分散して積み重なったナノロッドはそれぞれ異なる形状の微粒子とみなすことができる。金属ナノロッドのランダムな積み重なりがそれぞれ様々な共鳴波長を有する吸収体として機能することによって、広帯域光吸収を実現している。図 2.10(b) は Hedayati らが考案した吸収体であり、完全吸収体の MIM 構造の片側の金属薄膜として金とシリカを同時にスパッタしたものを用いたものである [23]。同時にスパッタすることによって様々な形の金粒子がシリカ中に混在した状態を形成している。この構造における光吸収の原理も局在型の表面プラズモンによって説明されている。粒子による局在型表面プラズモンの共鳴波長は粒子の形や大きさに依存することはよく知られており、様々な形と大きさの粒子が光吸収を広帯域化している。

表 2.1 に先行研究において考案された広帯域光吸収体の吸収率が 50%以上の帯域を示す。電子工学で遮断周波数を定義するときに信号の最大値から-3dB の値が一般的に用いられることから、今回は吸収率 100%から-3dB に相当する吸収率 50%以上の領域とした。波長領域が異なる吸収体の吸収帯域を比較するため、その帯域をオクターブとして示した。吸収帯域は短波長側の吸収端の波長と長波長側の吸収端の波長をそれぞれ λ_s および λ_l として次式で

表される。

$$\text{吸収帯域} = \log_2 \frac{\lambda_l}{\lambda_s} \quad (2.3)$$

著者の知る限りでは Hedayati らの考案した吸収体が最も広い帯域において強い光吸収を示し、その帯域は 1.71 オクターブである [23]。ここで吸収率 100% から -1dB に相当する吸収率 80% 以上を示す帯域を表 2.2 にまとめる。これについても Hedayati らの提案した吸収体が最も広い 1.47 オクターブの吸収帯域を示した。

表 2.1: 先行研究における広帯域光吸収体の吸収率が 50% 以上の帯域。

著者	吸収帯域 (μm)	吸収帯域 (octave)
Cheng et al. [15]	2.9–3.5	0.271
Cui et al. [21]	8.3–11.4	0.458
Bouchon et al. [22]	7.4–9.8	0.405
Aydin et al. [20]	0.40–0.72	0.848
Chen et al. [19]	0.75–1.65	1.14
Jang et al. [17]	23000–60000	1.38
Zhou et al. [16]	2.3–6.5	1.50
Hedayati et al. [23]	0.3–0.95	1.71

表 2.2: 先行研究における広帯域光吸収体の吸収率が 80% 以上の帯域。

著者	吸収帯域 (μm)	吸収帯域 (octave)
Cheng et al. [15]	2.9–3.1	0.0962
Cui et al. [21]	8.6–11	0.355
Bouchon et al. [22]	7.4–7.6	0.0385
Aydin et al. [20]	0.45–0.66	0.553
Chen et al. [19]	0.85–1.6	0.913
Jang et al. [17]	26100–62500	1.26
Zhou et al. [16]	2.7–5.6	1.05
Hedayati et al. [23]	0.3–0.83	1.47

最後に広帯域吸収体を様々なデバイスに応用するにあたって、求められる吸収帯域について述べる。現在有機太陽電池に用いられている一般的な活性層材料の吸収帯域は広くとも 350–1000 nm であり [39]、1.5 オクターブに相当する。他方、表面プラズモンを用いた熱電変換デバイス [40] では太陽光スペクトルの全領域を活用することが求められるので、波長

0.3–2.5 μm のおよそ 3 オクターブの帯域の光吸収が理想である。またホットキャリア注入を用いた光検出器では可視から 2.5 μm の範囲で使用可能であることが示唆され [41]、光学フィルタやボロメータは用途に応じた広い吸収帯域が求められる。一方で放射冷却デバイスでは大気の透過窓領域である 8–13 μm の 0.7 オクターブにおける強い光吸収が求められ、これは先行研究において達成されている。

2.5 まとめ

先行研究において提案された広帯域光吸収体は、異なる共鳴波長をもつプラズモニック構造を多重化することによって設計された。それらは MIM 構造を成す完全吸収体の構造にもとづいており、偏光と入射角にほとんど依存しない光吸収を示すことが特長である。中でも自己組織化の手法を用いて作製された広帯域吸収体は電子線などを用いた複雑なリソグラフィを必要とせず、デバイスへの応用に関して実用的である。なおかつその吸収帯域は提案されている広帯域吸収体の中でも比較的広い。一方で応用デバイスのひとつである太陽電池への応用を考えた場合、金属層が電極となるので層内においてすべての金属は電氣的に接続されている必要があるが、Hedayati らの構造では離れており、Chen らの報告では電氣的な特性には触れられていない。

こうした背景から自己組織化の手法を用いて簡便に作製でき、完全吸収体の構造にもとづいた偏光と入射角に依存しない広帯域光吸収体が求められていると言える。自己組織化の手法を用いて作製された吸収体はその構造のランダム性が光吸収の広帯域化に寄与しているため、ランダム構造を形成する金属の大きさや空間分布を調整することによって吸収帯域を調整ならびに拡張することが期待できる。さらに太陽電池への応用にあたっては、吸収体の金属層は電氣的に接続していることが求められる。本研究ではこのような考えに基づいて先行研究において達成された 1.7 オクターブ以上の帯域における強い光吸収の達成を目指す。

第3章 ナノ粒子を用いた広帯域光吸収体

本章では表面プラズモン共鳴を用いた新しい広帯域光吸収体を提案する。まず提案する吸収体の構造を示し、その特徴について説明する。次に吸収体の作製方法について説明する。次に作製した吸収体の光学特性の測定方法およびその測定結果を示す。最後に、提案した吸収体の光吸収の原理を解析するために吸収体の構造のモデル化とそれについて光学特性や電磁場分布の計算を行った。

なお本章に示す結果は以下の論文において報告している。Kentaro Takatori, Takayuki Okamoto, and Koji Ishibashi, “Surface-plasmon-induced ultra-broadband light absorber operating in the visible to infrared range.” *Opt. Express* **26**, 1342 (2018). DOI: 10.1364/OE.26.001342

3.1 広帯域光吸収体の構造

図 3.1(a) に本論文において提案する広帯域光吸収体の構造の模式図を示す。本吸収体は MIM 構造に基づいており、入射側の金属薄膜にコロイダルリソグラフィーによってランダムな凹凸構造を設けたものである。コロイダルリソグラフィーは粒子を用いたナノ構造の形成技術である [42–45]。先行研究における吸収体では電子ビーム露光法などを用いた複雑な工程を含んだりソグラフィー技術が必要なものが多く、コストと素子の大面積化において大きな課題を残している。一方で、本吸収体は自己組織化的な手法によって簡便に作製することができ、大面積化も容易である。作製手順および概略は次のとおりである。まずガラス基板にランダムに球形シリカ粒子を固定し、その粒子の上に金属薄膜を蒸着することでランダムな凹凸構造を有する金属薄膜を作製する。その後、誘電体層である Polymethyl methacrylate (PMMA) と光学的に厚い膜厚 100 nm 以上の金属薄膜を成膜することで MIM 構造を完成する。本論文ではこの吸収体を凹凸 MIM と呼ぶ。図 3.1(b) に凹凸 MIM において PMMA 薄膜と光学的に厚い金属薄膜を成膜する前の試料の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。このとき粒子の直径は 50 nm で、金属薄膜は膜厚 12 nm の金薄膜である。シリカ粒子がランダムに凝集し、様々な大きさと形状を持つ凸構造を形成していることがわかる。これらそれぞれが異なる共鳴波長をもつ吸収体として機能することによって広帯域光吸収が

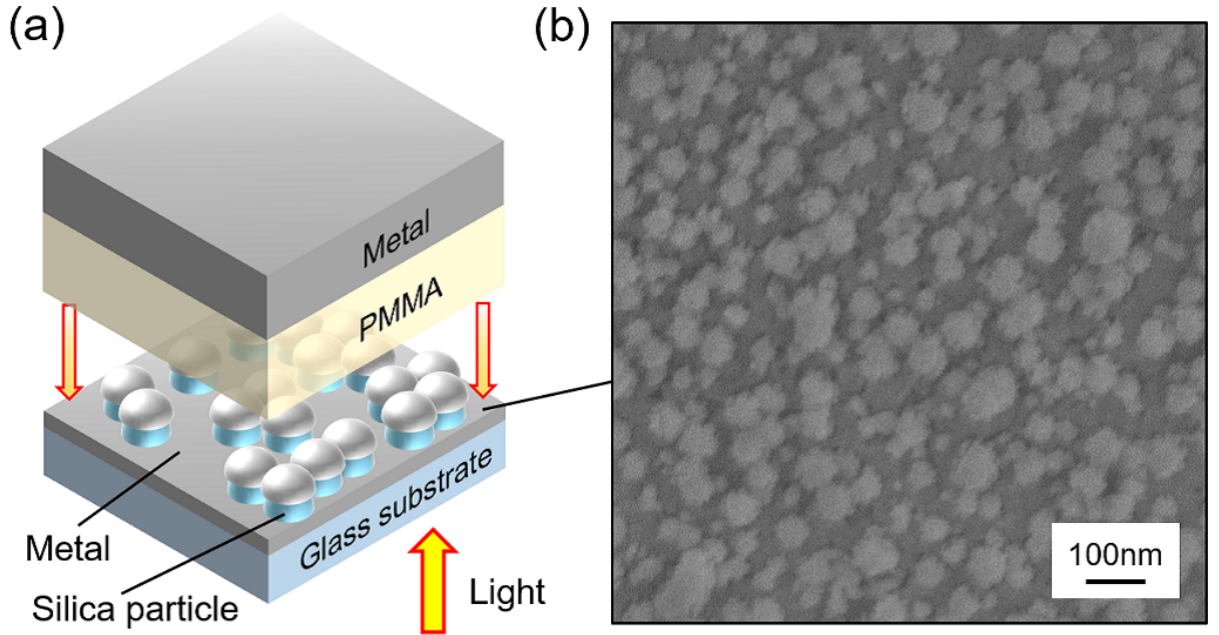


図 3.1: (a) 提案する広帯域光吸収体の構造の模式図。(b) ガラス基板上に固定したシリカ粒子に 12 nm の金薄膜を成膜した試料の SEM 像。

実現できると考える。図 3.2 に図 3.1(b) と同じ試料の高さ分布の空間周波数のパワースペクトルを示す。空間周波数スペクトル $\tilde{U}(K_x, K_y)$ は AFM による測定で得た実空間の高さ分布 $U(x, y)$ を 2 次元フーリエ変換することで得られ、次式で表される。

$$\tilde{U}(K_x, K_y) = \int \int U(x, y) e^{-iK_x x} e^{-iK_y y} dx dy \quad (3.1)$$

パワースペクトルは $|\tilde{U}(K_x, K_y)|^2$ で与えられる。凹凸 MIM はそのランダムな構造によって広帯域の空間周波数を有しており、少なくとも垂直に入射する光に関しては、偏光に依存することのない広帯域の吸収スペクトルを示すことが期待できる。

3.2 作製方法および光学特性の測定方法

本節では凹凸 MIM の作製手順について説明する。まずガラス基板にシランカップリング材を 1 分子層堆積し、その上にシリカ粒子を固定した。その後金属薄膜、PMMA 薄膜および光学的に厚い金属薄膜を堆積した。

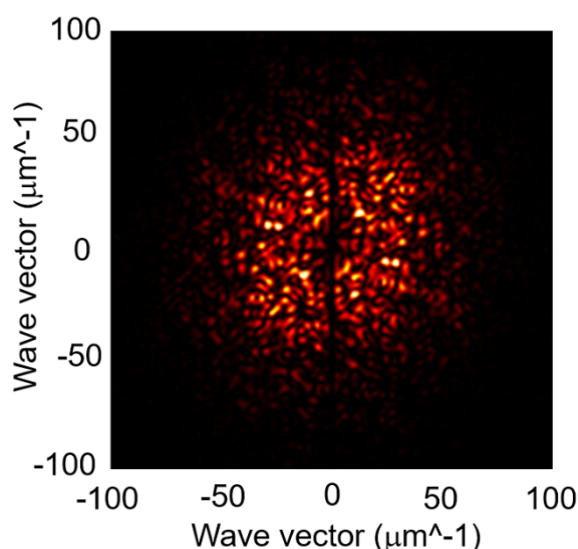


図 3.2: 粒子の被覆率が41%のときのガラス基板/シリカ粒子/膜厚 12 nm の金薄膜の空間周波数のパワースペクトル。

3.2.1 シリカ粒子の固定

まず、ガラス基板(松浪硝子工業、S1112)を半分に切断し、次に家庭用中性洗剤をつけたスポンジで基板表面を軽く洗浄した。その後、超音波洗浄用中性洗剤コンタミノン US(和光純薬工業)を純水で約1%に希釈した溶液中で15分間超音波洗浄を行い、純水での15分の超音波洗浄を2回行った。その後基板を純水から引き上げ、窒素ガスによって水滴を吹き飛ばした。

次に洗浄した基板にシランカップリング剤を堆積した。シランカップリング剤は様々な異種材料の接合材料として広く用いられている。ここではガラス基板とシリカ粒子を接着するためにシランカップリング剤を用いた。図 3.3 に今回シランカップリング剤として用いた 3-aminopropyltrimethoxysilane(APTMS、和光純薬工業、東京化成工業)の化学式とその加水分解を示す。シランカップリング剤は1つのシリコン原子にメトキシ基、エトキシ基、アルコキシ基などの加水分解性基が結合している。シランカップリング剤を水と混合することによって加水分解が生じ、シラノール基(Si-OH)とアルコールを生じる[46]。シラノール基とガラス表面のヒドロキシ基が結合することによってシランカップリング剤がガラス表面に定着するので、水溶液中で加水分解が終了してから溶液を使用する必要がある。加水分解に要する時間は加水分解基の種類によって大方決定される。メトキシ基は比較的早く加水分解するが、加水分解の際に生成されるメタノールの環境負荷を考慮してエトキシ基やアルコキシ基を用いる場合もある。本研究では水を溶媒として APTMS の質量比 1%としたものを用

いた。このシランカップリング溶液の加水分解は3時間でほとんど完了する [47]。

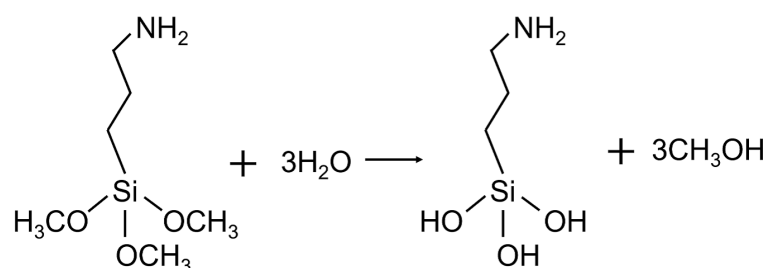


図 3.3: APTMS の化学式と加水分解。

調製後、3時間以上経ったシランカップリング溶液に洗浄したガラス基板を浸漬し、1分待った。図 3.4 に APTMS のガラス基板への定着からシリカ粒子の吸着までの模式図を示す。加水分解した APTMS が縮合し、APTMS とガラス基板表面のヒドロキシ基が極性によって生じる水素結合を形成している。その後、引き上げた基板を2つのビーカーで純水にてそれぞれ15秒間リンスを行った。次に 2 kgf/cm^2 の圧力の窒素ブロウにて水気を完全に吹き飛ばした。その後ホットプレート (アズワン、DP-2S) を用いて、 100°C で10分間加熱した。加熱することによってシランカップリング剤とガラス基板を結合する2つのヒドロキシ基が脱水縮合し、両者の間に強固な共有結合が形成される [47]。

次に直径 50 nm のシリカ粒子懸濁液 (Polysciences、Silica Microspheres, $0.05 \mu\text{m}$ (colloidal)) を 0.5 mL とり、シャーレに滴下した。シリカ粒子の分散液は保存してしばらくすると凝集したり、沈殿するので使用する前に粒子分散液の容器を試験管ミキサー (アズワン、MVM-10) に15秒間かけた。この滴下した溶液にシランカップリング剤を定着した面を下にして1分間静置した。アミノ基の窒素原子は電気陰性度が大きく、結合している水素原子の電子を強く引きつけるために窒素原子は弱く負に帯電し、水素原子は正に帯電している。一方でシリカ粒子表面の負に帯電したヒドロキシ基の酸素原子も電気陰性度が大きいために負に帯電し、水素原子は正に帯電している。ここで負に帯電したアミノ基の窒素原子が粒子表面のヒドロキシ基中の正に帯電した水素原子を電気的に吸着する [48–50]。その後、引き上げた基板を2つのビーカーで純水にてそれぞれ15秒間リンスを行った。次に 2 kgf/cm^2 の圧力の窒素ブロウにて水気を完全に吹き飛ばし、 100°C のホットプレートで10分間乾燥した。粒子分散液を純水で希釈することによって、固定する粒子密度を減らすことができる。このときシリカ粒子は基板上のランダムな位置に固定されている。粒子密度が低い時は粒子は孤立した状態で配置されるが、粒子密度が高い時は粒子はある程度隣接して配置される。

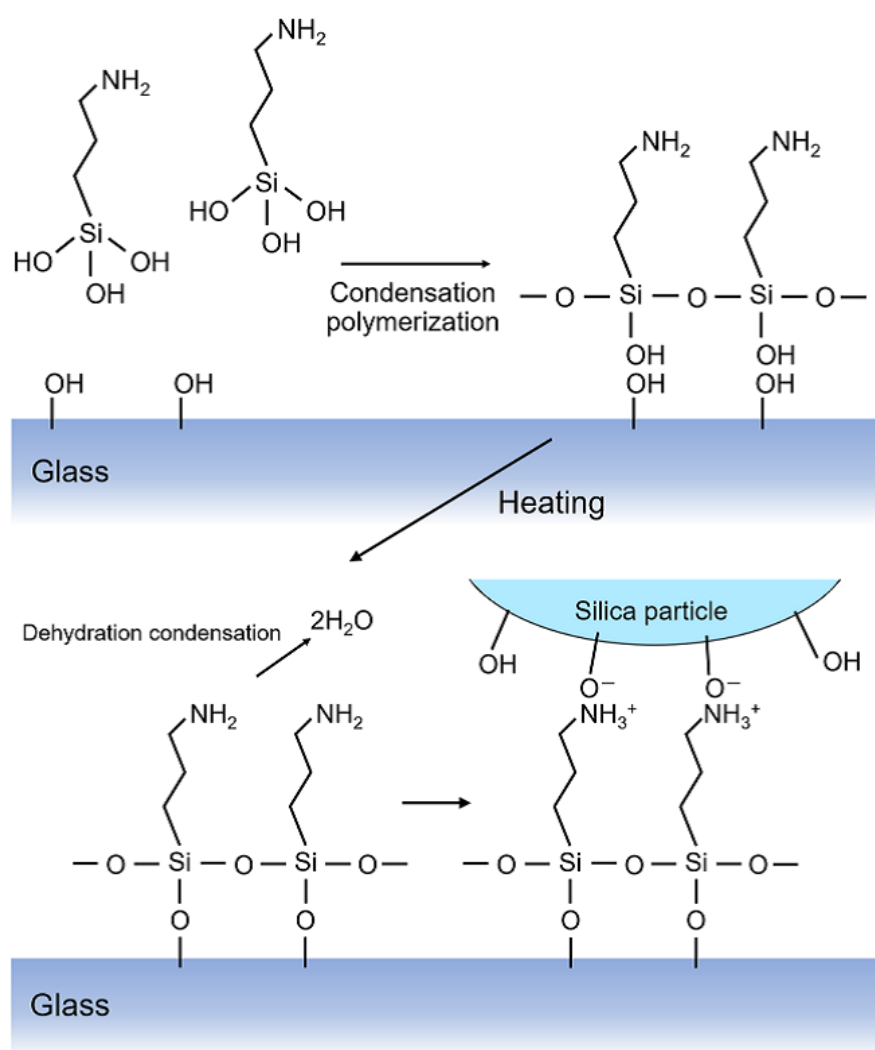


図 3.4: ガラス基板へのシランカップリング剤の処理とシリカ粒子の定着。

3.2.2 MIM 構造の形成

次にランダムにシリカ粒子を固定した基板の上に MIM 構造を形成した。まず基板の粒子を固定した面に真空蒸着法によって金属薄膜を成膜した。本研究では金、銀およびアルミニウムの蒸着を行い、いずれも ALSTechnology 社製の E-100 を用いた抵抗加熱による蒸着を行った。金と銀の蒸着にはタングステンボート（ニラコ、SV-106W）を用い、アルミニウムの蒸着にはモリブデンボート（ニラコ、SV-106M）を用いた。詳細な膜厚については後で記述する。次に PMMA をスピncコートした。PMMA（Aldrich、分子量 ~ 350000 ）を酢酸 2-エトキシエチル（和光純薬、和光特級）に 3wt% となるように溶解した。溶液は 80°C で 1 日以上攪拌したものを用いた。スピncコートは回転数を 2 段階に変えて行い、1 段階目は 500 rpm で 5 秒間、2 段階目は回転数を変えて 55 秒間回転させて膜厚を制御した。最後に光学的に十分に厚い膜厚 100 nm の金属薄膜を蒸着した。

実際に作製した試料の断面 SEM 像を図 3.5 に示す。このとき用いた試料は入射側の金薄膜および PMMA 薄膜の膜厚は 12 nm および 125 nm である。シリカ粒子上とガラス基板の上に成膜された金属薄膜がそれぞれ離れた状態となっている。また連なっている粒子の上に成膜された金属薄膜は粒子上で連続的に成膜されている。また PMMA 薄膜と光学的に厚い金属薄膜の界面は PMMA のスピncコート塗布によって比較的平坦になっている。

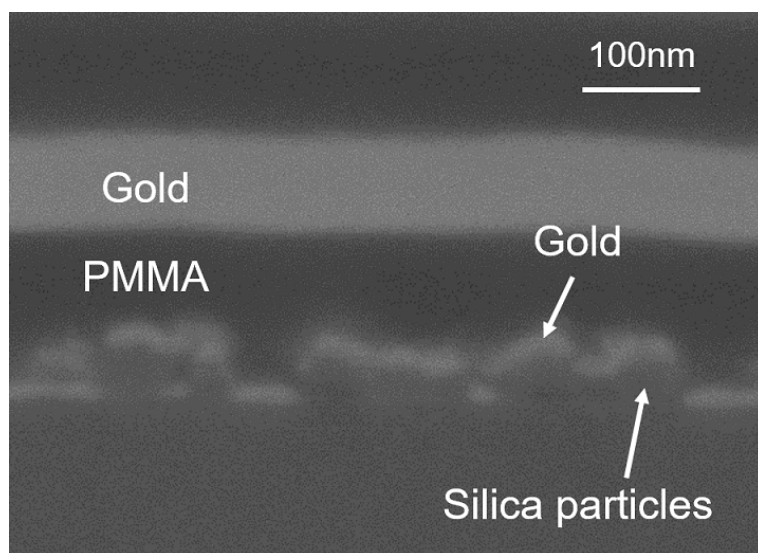


図 3.5: 凹凸 MIM の断面 SEM 像。

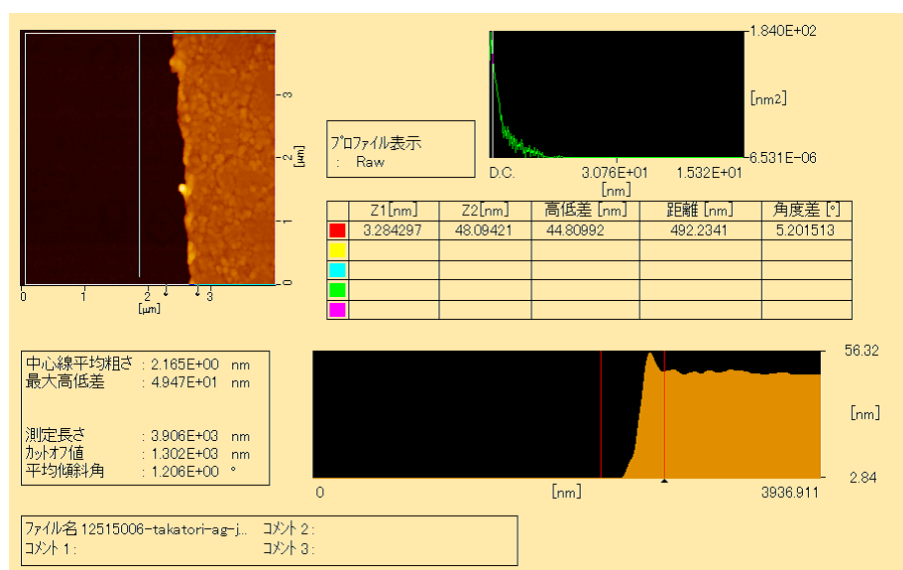


図 3.6: AFM を用いた膜厚の測定の例。

3.2.3 膜厚の測定方法

本研究では金属薄膜や有機薄膜の膜厚を測定するため、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて段差を測定した。AFM は SPI3800N および SPA400(エスアイアイ・ナノテクノロジー) と Nanoscale Hybrid Microscope VN-8010(Keyence) を用いた。洗浄したガラス基板に測定したい物質を成膜し、基板自体を傷つけないように注意して測定したい膜の 1 部のみをカッターで除去し、AFM によって膜厚 (段差) を測定した。測定したい物質がカッターによって除去しにくい場合は、あらかじめ膜厚のわかっている金属薄膜の上に成膜し、測定した段差から金属薄膜の膜厚を差し引くことによって目的の薄膜の膜厚を求めた。ただしスピンコート法を用いる場合、金属薄膜を下地として用いると表面の状態がガラス基板と大きく変化し、スピンコートの条件が変化してしまうのでこの方法は使えない。本研究ではスピンコートで塗布する材料は全てガラス基板上に直接成膜してカッターで剥離し、膜厚を測定した。AFM による段差測定の一例を図 3.6 に示す。カッターで膜を剥離した部分と薄膜の段差を数 μm –数 10 μm の距離にわたって平均し、膜厚とした。

しかし AFM を用いても膜厚 10 nm 以下の極薄い金属薄膜の膜厚を正確に測定することは困難である。そこで入射側の金属薄膜の膜厚の測定のために、次に示す方法を用いた。まず、ガラス基板上に膜厚 30 nm 以上の金属薄膜を成膜し、AFM においてその膜厚を測定した。この蒸着の際、チャンバー内に設置された水晶振動子を用いた膜厚計によって蒸着膜の膜厚を測定した。さらに得られた金属薄膜の厚さを AFM によって測定した。両者の比を用いて膜厚計に表示される数値が AFM で測定した数値と一致するように膜厚計を補正した。

その後、補正した膜厚計によって検出した値を金属薄膜の膜厚とした。

3.2.4 光学特性の測定方法

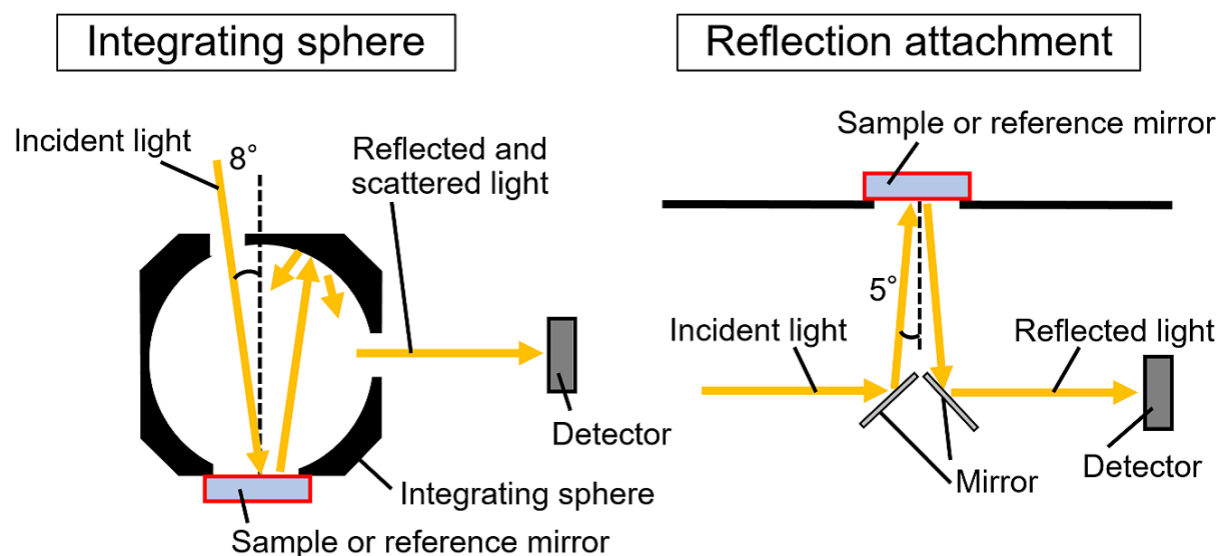


図 3.7: UV-3600 における積分球を用いたときと反射測定アタッチメントを用いたときのサンプル光の経路。

本研究では波長領域によって2つの分光光度計を使い分け、作製した試料の透過率と反射率を測定した。波長 $0.4\text{--}2.5\ \mu\text{m}$ では紫外-可視分光光度計 (島津製作所、UV-3600) を用い、波長 $2.0\ \mu\text{m}$ 以上ではフーリエ変換赤外分光光度計 (日本分光、FTIR-6300) を用いた。

UV-3600 では測定に応じて積分球を用いて透過スペクトルや反射スペクトルの測定を行った。UV-3600 における反射測定の模式図を図 3.7 に示す。積分球を用いた測定では試料や参照鏡に対して入射角 8° で光を入射した。参照鏡にはガラス基板に成膜した膜厚 $150\ \text{nm}$ の銀薄膜を用いた。銀は波長 $0.4\ \mu\text{m}$ 以上で高い反射率を呈し、可視領域や近赤外領域においてバンド間遷移による吸収がないため参照鏡として適している [51]。積分球の内壁は硫酸バリウムで完全に覆われており、入射された光のほとんどを散乱する。試料に反射された光は積分球内を散乱しながら伝搬し、もうひとつの出射ポートから飛び出た光が検出される。この光は試料による反射と散乱を足し合わせた光である。本研究で作製した MIM 構造は光学的に厚い金属の層によって透過率はほぼ 0 であるので、100% から積分球を用いて測定した反射率と散乱率を差し引くことによって試料の吸収率を算出した。このときの測定は単一の光束によって行われ、参照鏡を用いて測定した反射光強度を 100% として試料の反射率を測定

した。一方で、積分球を用いない反射測定では反射測定アタッチメントを用いて入射角 5° における反射率を測定した。ここで測定される反射光は散乱をほとんど含まない鏡面反射光である。この測定では2光束を試料と参照鏡にそれぞれ入射し、試料の反射率を測定した。本論文では反射測定アタッチメントを用いた測定で得た反射率を100%から差し引くことによって算出した値は消衰率と記述する。

FTIR-6300 では付属の反射測定アタッチメントを用いて入射角 8° で反射率を測定した。このとき積分球は用いなかったため、検出された光は鏡面反射光のみである。大気や呼気による吸収の影響を避けるため、測定の前に試料室を0.1Pa以下の真空とした。また凹凸MIMでは入射側に赤外領域において強い吸収を呈するガラス基板が存在する。図3.8にガラス基板の透過率を示す。波長 $4\ \mu\text{m}$ 以上の領域においてはガラス基板による吸収が強くなり、波長 $5\ \mu\text{m}$ 以上では透過率はほとんどゼロになっている。そこで本研究では波長 $4\ \mu\text{m}$ 以下の波長領域における凹凸MIMの光学特性を測定した。しかし、波長 $4\ \mu\text{m}$ 以下においてもガラス基板による吸収は強く、凹凸MIMのみによる吸収率を得るためには工夫が必要である。

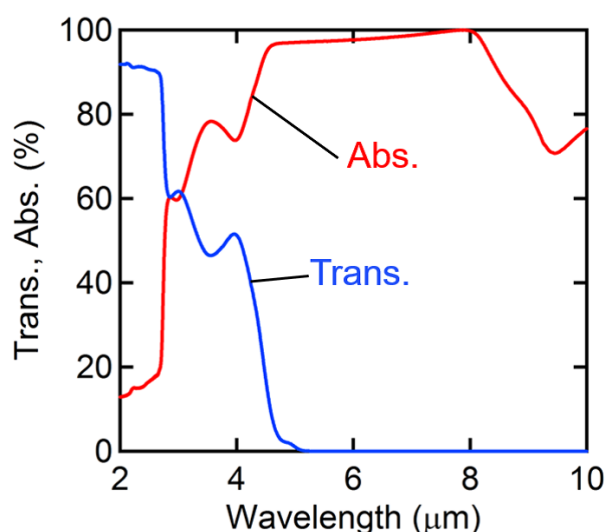


図 3.8: 厚さ 1 mm のガラス基板の透過率と反射測定によって求めた吸収率。

そこで本研究では実験と計算によって測定した吸収スペクトルからガラス基板の吸収を除去した。まずMIM構造を作製した時に用いたものと同じ厚さ1 mmのガラス基板に膜厚100 nmの銀薄膜を蒸着した。その試料に図3.9(a)に示すようにガラス側から光を入射して反射率を測定した。銀薄膜は光学的に十分に厚いため透過率はほとんどゼロであり、検出光は空気とガラス界面における反射光とガラスと銀の界面からの反射光を含んでいる。ここで空気とガラスとの界面における反射率とガラス基板の厚み1往復分の吸収率をそれぞれ $R_{a/g}$ および A_{glass} としてガラス基板内における多重反射を無視すると、測定される反射率 R_{glass}

は

$$R_{\text{glass}} = R_{\text{a/g}} + (1 - R_{\text{a/g}})^2(1 - A_{\text{glass}}) \quad (3.2)$$

と表すことができる。 $R_{\text{a/g}}$ の小さい測定領域においては $(1 - R_{\text{a/g}})^2(1 - A_{\text{glass}})$ の項が支配的であることからガラス基板内における多重反射は無視した。測定した R_{glass} を1から引いたガラス基板1往復分の吸収率を図3.8に示す。つぎに凹凸MIMに光を入射したときの模式図を図3.9(b)に示す。ガラス基板と凹凸MIMとの界面における反射を無視すると、測定された凹凸MIMの反射率 R_{MIM} は凹凸MIMの消衰率 E_{MIM} を用いて

$$R_{\text{MIM}} = R_{\text{a/g}} + (1 - R_{\text{a/g}})^2(1 - A_{\text{glass}})(1 - E_{\text{MIM}}) \quad (3.3)$$

と表すことができる。この式を変形すると凹凸MIMの消衰率は

$$E_{\text{MIM}} = \frac{R_{\text{glass}} - R_{\text{MIM}}}{R_{\text{glass}} - R_{\text{a/g}}} \quad (3.4)$$

であるとわかる。本研究では空気とガラスとの界面における反射率を無視し、測定した R_{glass} と R_{MIM} を用いて次式によってガラス基板による光吸収を除去した凹凸MIMの消衰率を算出した。

$$E_{\text{MIM}} = \frac{R_{\text{glass}} - R_{\text{MIM}}}{R_{\text{glass}}} \quad (3.5)$$

次にMIM構造の誘電体層として用いたPMMA薄膜の吸収特性を示す。MIM構造を用いた表面プラズモンによる光吸収の研究では、誘電体層の吸収スペクトルに依存しない金属のみによる光吸収を観測するため、誘電体層には測定領域において透明な物質を用いることが通常である。そこでPMMA薄膜の吸収スペクトルを調べるために、図3.10(b)に示すようなガラス基板上に膜厚100 nmの銀薄膜とPMMA薄膜を成膜した試料を作製した。この試料にPMMA薄膜側から光を入射し、測定した反射率を100%から引くことによってPMMA薄膜の膜厚1往復分の吸収率を測定した。測定した吸収スペクトルを図3.10(a)に示す。可視から赤外領域にわたっておおむね3%以下の低い吸収率を示した。このことから提案した凹凸MIMにおける光吸収は金属によるものが支配的であると考えられる。

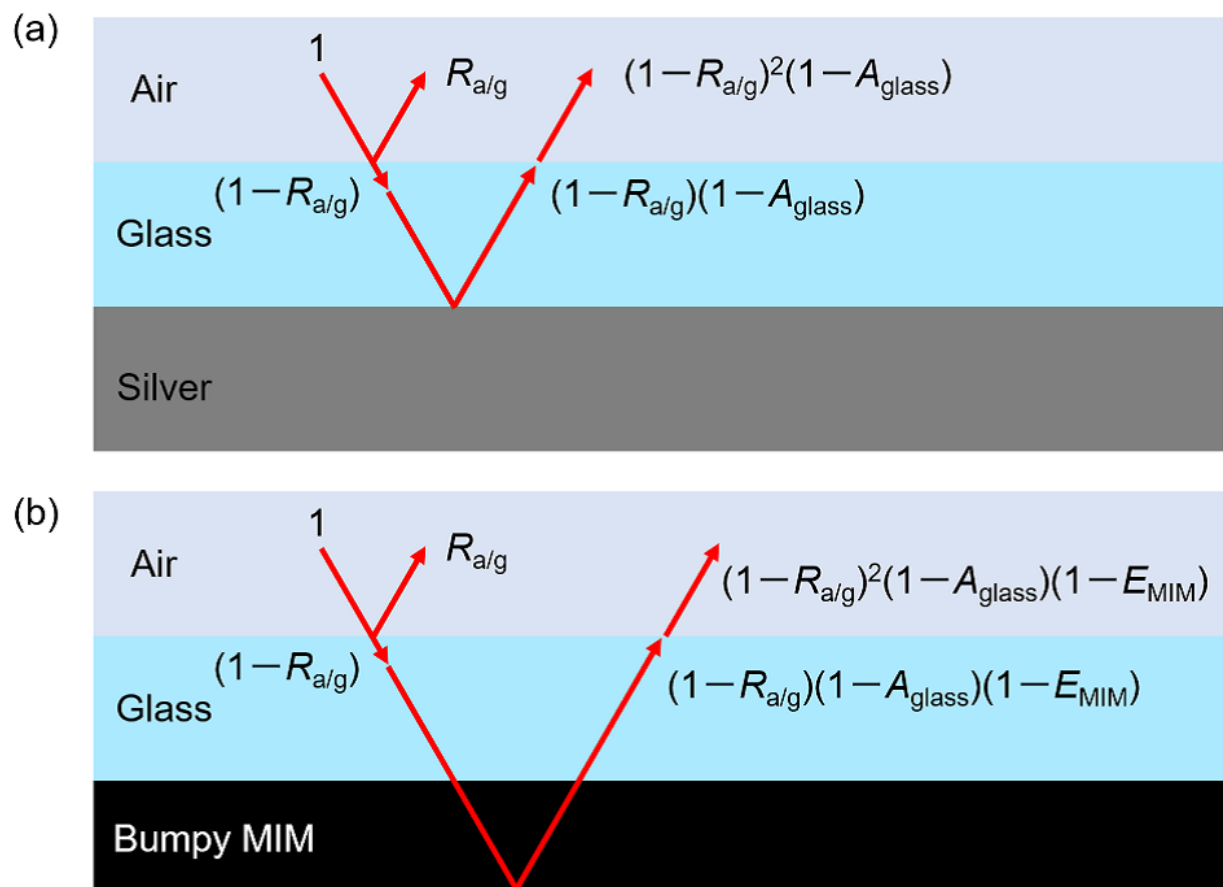


図 3.9: (a) ガラス基板/膜厚 100 nm の銀薄膜と (b) ガラス基板/凹凸 MIM の反射測定の様式図。

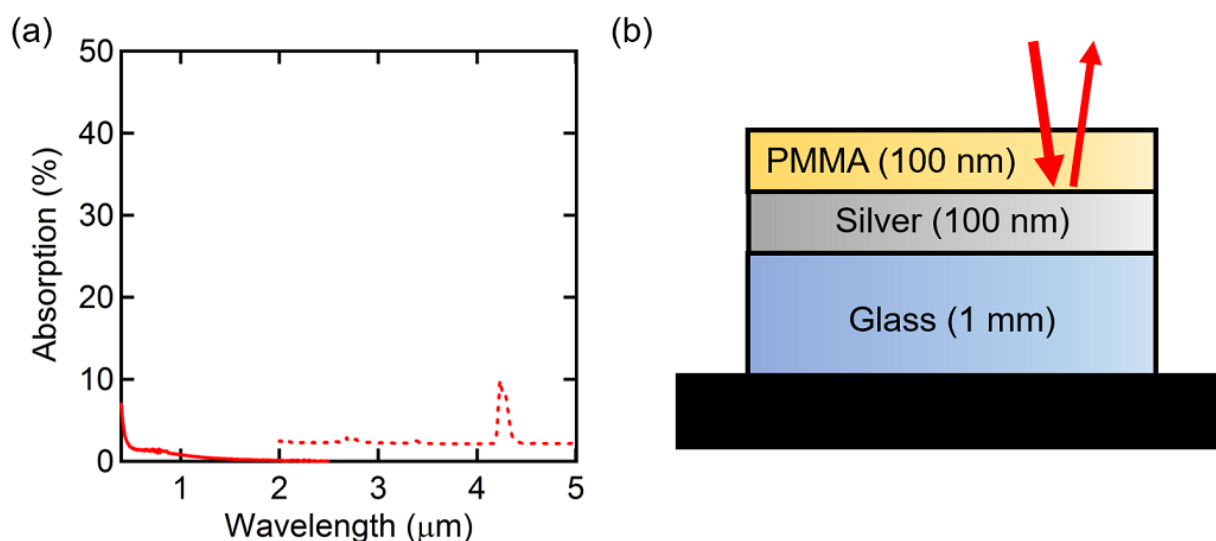


図 3.10: (a)PMMA 薄膜の吸収スペクトルと (b) 測定に用いた試料。実線は UV-3600 を用いて測定した吸収率を示しており、破線は FTIR-6300 を用いて測定した消衰率を表している。

3.2.5 吸収率の入射角および偏光依存性の測定方法

凹凸 MIM の消衰率の入射角と偏光依存性について調べるために用いた測定系を図 3.11 に示す。ランプから出射した光を偏光子に通し、試料に照射した。反射光をレンズで集めて光ファイバにより分光器に導き、反射光強度のスペクトルを得た。試料を固定した回転ステージをコンピュータによって制御し、入射角を 1° ずつ変えながら入射角 $5\text{--}70^\circ$ の範囲で反射光の測定を行った。本測定では波長領域によって 2 種類の光源と分光器を使い分けた。波長 $0.4\text{--}0.9\ \mu\text{m}$ においては光源と分光器にそれぞれソーラシミュレータ（朝日分光、HAL-320）とファイバマルチチャンネル分光器（Ocean Optics、USB2000）を用いた。ソーラシミュレータは高出力キセノンランプと特殊フィルターを使用し、疑似太陽光を放射する光源装置である。また波長 $0.9\text{--}1.4\ \mu\text{m}$ においてはハロゲンランプ（HOYA-SCHOTT、Mega light 100）とファイバマルチチャンネル分光器（浜松ホトニクス、C9913GC）を用いた。C9913GC では回折格子によって入射光を分散するが、同時に可視光の高次回折光も検出器に届く。波長 $0.9\text{--}1.4\ \mu\text{m}$ の領域では光源の可視域での光強度が赤外領域のそれに比べて大きく、可視域の光が分光されて赤外光として検出され、測定結果に大きな影響を与える。そこで可視光による赤外領域の測定への影響を少なくするために赤外透過フィルター（シグマ光機、ITF-50S-85IR）を用いて可視光を遮断した。このフィルターでは波長 $0.8\ \mu\text{m}$ までの可視光の透過率がほぼゼロである。

次に具体的な測定条件と測定したデータの扱いについて説明する。まず、ガラス基板上に

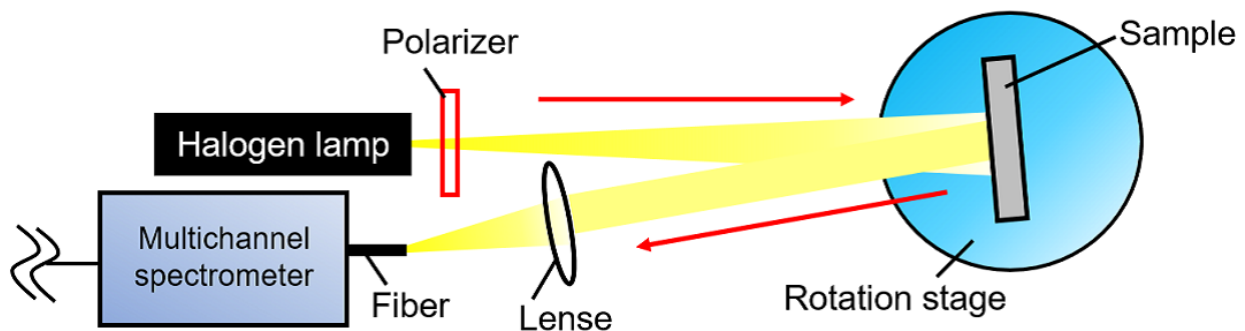


図 3.11: 試料の消衰率の入射角および偏光依存性の測定系。

成膜した光学的に厚い膜厚 150 nm の銀薄膜の反射光強度スペクトルを測定した。つぎに試料の反射光強度スペクトルを測定し、それを銀薄膜の反射光強度で割った値を試料の反射率とした。算出した試料の反射率を 100% から差し引くことによって試料の消衰率を求めた。

3.2.6 平行平面界面を持つ多層膜の反射率

本論文では測定結果の解析のために、反射率を理論的に求めた。まずもっとも単純な 2 つの媒質が平面で接するとき、その界面における反射を考える。界面に垂直な方向に z 軸をとると、媒質 l 中を伝搬する光の z 方向の波数成分 k_{zl} は界面に平行な波数成分 k_{xl} を用いて次式で表せる。

$$k_{zl} = \sqrt{\epsilon_l k^2 - k_{xl}^2} \quad (3.6)$$

入射光の波数を k とし、媒質 l の誘電率は ϵ_l と表す。 k_{zl} を用いると媒質 1 から媒質 2 に入射する TM 偏光および TE 偏光の反射係数 r_{12}^{TM} および r_{12}^{TE} は次式で表すことができる。

$$r_{12}^{\text{TM}} = \frac{k_{z1}/\epsilon_1 - k_{z2}/\epsilon_2}{k_{z1}/\epsilon_1 + k_{z2}/\epsilon_2} \quad (3.7)$$

$$r_{12}^{\text{TE}} = \frac{k_{z1} - k_{z2}}{k_{z1} + k_{z2}} \quad (3.8)$$

反射率は反射係数の絶対値の二乗で表される。多層構造においてその光学特性を計算する場合、複数の界面における多重反射とそれによって生じる干渉を考慮する必要がある。ここで 3 層の構造を考えると、真ん中の層における多重反射による位相遅れを考慮したときの反射

係数 r_{123} は媒質 1 を入射側として次式で表すことができる [1]。

$$r_{123} = \frac{r_{12} + r_{23}\exp(2ik_{z2}h_2)}{1 + r_{12}r_{23}\exp(2ik_{z2}h_2)} \quad (3.9)$$

ここで h_2 は媒質 2 の膜厚である。また 4 層以上に関しても再帰的に求めることができる。たとえば 4 層および 5 層における反射係数 r_{1234} および r_{12345} は次式で表される。

$$r_{1234} = \frac{r_{12} + r_{234}\exp(2ik_{z2}h_2)}{1 + r_{12}r_{234}\exp(2ik_{z2}h_2)} \quad (3.10)$$

$$r_{12345} = \frac{r_{12} + r_{2345}\exp(2ik_{z2}h_2)}{1 + r_{12}r_{2345}\exp(2ik_{z2}h_2)} \quad (3.11)$$

ここで r_{234} および r_{2345} は媒質 2 から 4 または媒質 2 から 5 へと入射する 3 層または 4 層の反射係数である。

次に計算に用いた誘電関数について説明する。本研究ではガラス、金および PMMA によって構成される構造について計算を行った。実験で基板として用いたガラスの誘電関数は次に示す Cauchy の分散公式を用いて表した。

$$\epsilon(\lambda) = \left(a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} \right)^2 \quad (3.12)$$

ここで λ は光の波長 (μm) である。a、b および c は分光エリプソメータを使って実験的に求め、それぞれ 1.51、 2.67×10^{-3} および 2.84×10^{-4} とした。金の誘電関数を表すために次の式で示す Drude モデルを用いた。

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (3.13)$$

Johnson らが求めた金の誘電関数に対して Drude モデルを用いてフィッティングを行い、 ϵ_{∞} 、 ω_p 、および γ に関して 10.4 、 1.37×10^{16} rad/s、および 1.18×10^{14} rad/s を得た [51]。PMMA の誘電率は 2.16 とした。

3.3 凹凸 MIM の光学特性

3.3.1 吸収率の PMMA 薄膜の膜厚依存性

凹凸 MIM の吸収率の PMMA 薄膜の膜厚依存性について調べた。凹凸 MIM では粒子の存在しない部分の金属薄膜から光学的に厚い金属薄膜までの距離を PMMA 薄膜の膜厚と定義する。

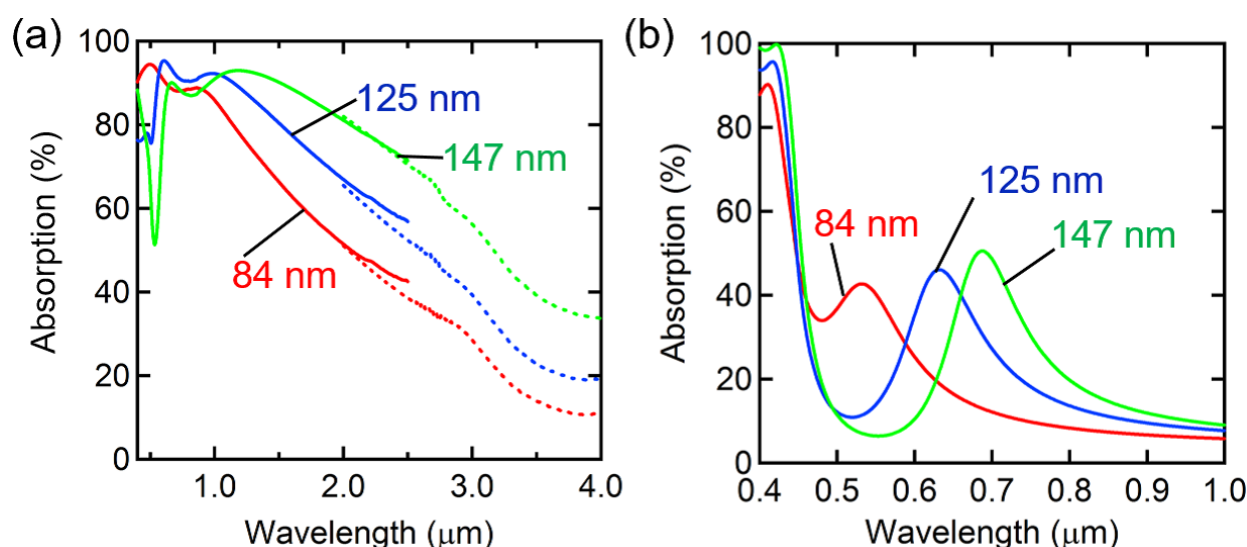


図 3.12: 膜厚 84、125 および 147 nm の PMMA 層を有する (a) 凹凸 MIM の吸収スペクトルの測定結果と、(b) 全ての層が平坦な MIM 構造の吸収スペクトルの計算結果。実線は吸収率、破線は消衰率を表している。

凹凸 MIM において PMMA 薄膜の膜厚を変えた時の吸収率の測定結果を図 3.12(a) に示す。このとき基板上の粒子の被覆率は 41% で、入射側の金属薄膜は膜厚 12 nm であった。実線と破線はそれぞれ吸収率と消衰率を示すが、煩雑さを回避するため本節ではいずれも吸収率と呼ぶ。また平坦な層によって構成した空気 / 金薄膜 (12 nm) / PMMA 薄膜 / 金薄膜 (100 nm) / 空気に対して計算した吸収スペクトルも示す。吸収率は計算した反射率を 100% から引くことによって求めた。その計算結果を図 3.12(b) に示す。いずれの吸収スペクトルにおいても波長 0.5 μm 以下に金のバンド間遷移による吸収が現れている。平坦な MIM 構造では PMMA 薄膜の膜厚が厚くなるにしたがって、入射光の分散曲線を横切るプラズモンの分散曲線が低エネルギー側ヘシフトするので吸収のピークは長波長側ヘシフトした [52]。一方で凹凸 MIM においても PMMA 薄膜の膜厚が厚くなるにしたがって吸収帯域は長波長側ヘシフトした。先行研究における似たような構造の吸収体では磁気共鳴による光吸収が示唆されていた。磁気共鳴では、誘電体層の膜厚を厚くするにしたがって吸収が短波長側にシ

フトすることが知られている [37]。本研究では誘電体層の膜厚依存性について磁気共鳴と逆の傾向が表れており、他の原理による光吸収を示唆している。

3.3.2 吸収率の入射側の金属の膜厚依存性

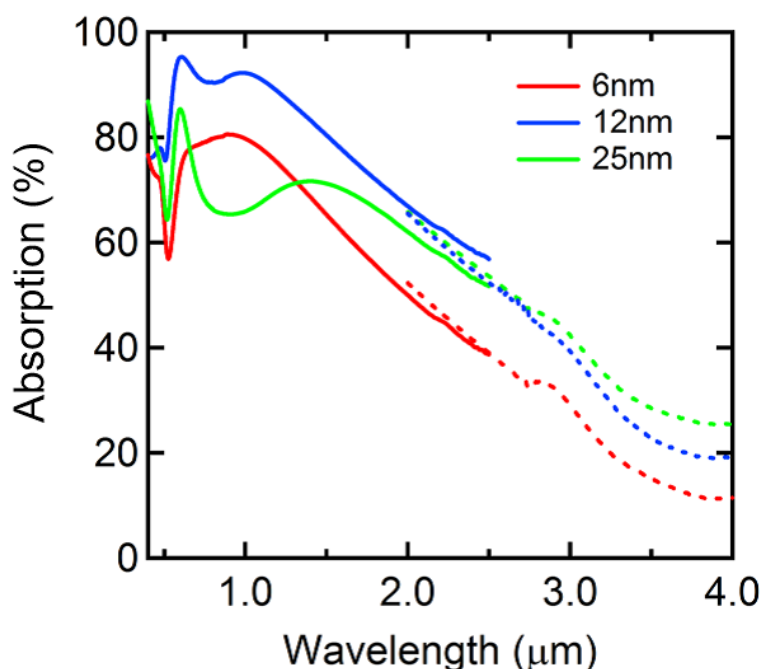


図 3.13: 凹凸 MIM の吸収率の入射側金属薄膜の膜厚依存性。

つぎに吸収率の入射側の金属薄膜の膜厚依存性について調べた。図 3.13 に入射側の金薄膜の膜厚が 6、12、および 25 nm のときの吸収スペクトルを示す。このときの粒子の被覆率と PMMA 薄膜の膜厚はそれぞれ 41% および 125 nm であった。膜厚が 12 nm の時に吸収率は最も高くなった。

3.3.3 吸収率の粒子の被覆率依存性

つぎに吸収率の粒子の被覆率依存性について調べた。このとき入射側の金薄膜および PMMA 薄膜の膜厚はそれぞれ 12 nm および 125 nm であった。粒子の被覆率は粒子定着の際に用いる粒子懸濁液の濃度を変えることによって制御可能であり、濃度が高いほど被覆率も高くなる。本研究ではシリカ粒子懸濁液を純水で希釈することによって被覆率を制御した。市販の懸濁液の原液を濃度 100% として、濃度 100%、30%、10% および 1% の懸濁液を

作製し、試料を作製した。図 3.14 にそれぞれの条件においてガラス基板にシリカ粒子を定着したときの SEM 像を示す。これらの像において粒子数から算出した粒子の全面積を吸収体の全体の面積で割ったものを粒子の被覆率として算出した。濃度 100%、30%、10%および 1%の懸濁液を用いたとき、ガラス基板上に定着した粒子の被覆率はそれぞれ 41%、36%、28%および 12%であった。

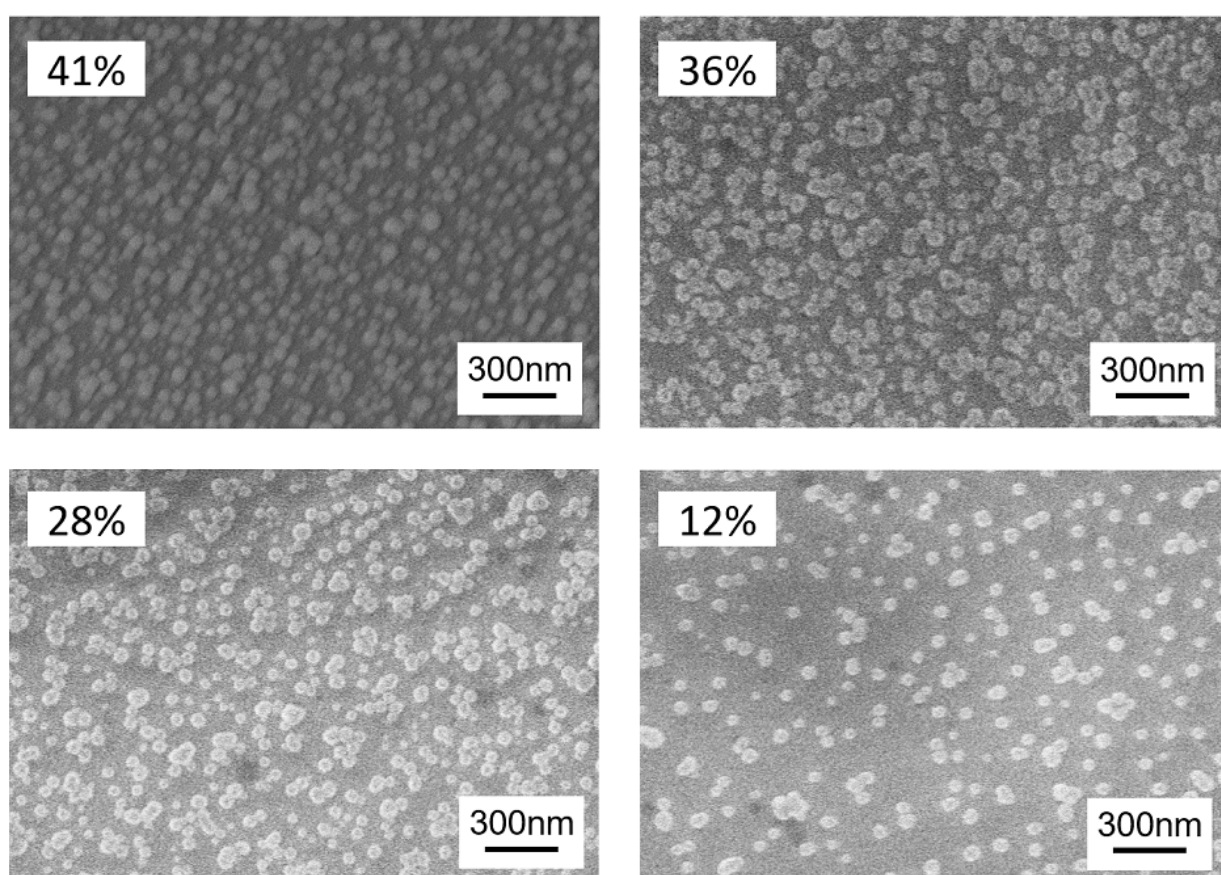


図 3.14: 濃度 100%、30%、10%および 1%の懸濁液を用いてガラス基板上に定着したシリカ粒子の SEM 像。それぞれ粒子の被覆率 41%、36%、28%および 12%に対応している。

図 3.15 に粒子の被覆率が 41%、36%、28%および 12%のときの凹凸 MIM の吸収スペクトルを示す。被覆率が 41%と最も高い時に吸収バンドは最も広がった。一方で被覆率が減少していくにしたがってその吸収バンドは短波長側に収束した。これは図 3.14 から見て取れるように粒子密度が減少するにしたがって接する粒子の数が少なくなり、短い共鳴波長に対応する凹凸構造の割合が増大した一方で長い共鳴波長に対応する凹凸構造が減少したためと考えられる。これらの結果から粒子の被覆率を調整することによって吸収帯域を拡張できることがわかった。

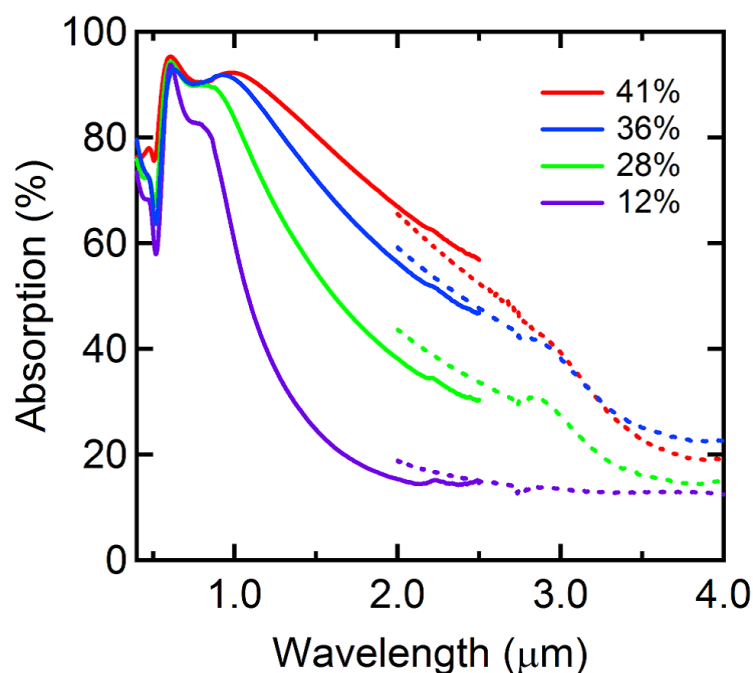


図 3.15: 凹凸 MIM の吸収率の粒子の被覆率依存性。

3.3.4 吸収率の金属種依存性

銀、アルミニウムおよび金を用いて作製した凹凸 MIM の吸収スペクトルを図 3.16 に示す。このとき粒子の密度は 41% で、入射側の金属薄膜の膜厚と PMMA 薄膜の膜厚は表 3.1 に示す。入射側の金属薄膜の膜厚は吸収率が最も大きくなるように決定した。PMMA 薄膜はすべて同じスピンコート条件で塗布したが、金属の種類によって異なる膜厚が得られた。いずれの金属を用いた場合も似たような形の広帯域の光吸収スペクトルを示した。3つの吸収体の吸収率 50% および 80% 以上の帯域をそれぞれ表 3.2 および表 3.3 に示す。アルミニウムを用いた凹凸 MIM は近赤外および赤外領域において最も高い吸収率を示し、80% 以上の吸収率を示した帯域は最も広い 1.73 オクターブであった。また銀を用いた凹凸 MIM は最も広い吸収帯域において 50% 以上の吸収率を示し、その帯域は 0.4–3.26 μm の 3.03 オクターブであった。先行研究では Hedayati らの提案した吸収体が最も広帯域の光吸収を示し、1.71 および 1.47 オクターブにおいてそれぞれ 50% および 80% 以上の吸収率を示した。本研究では先行研究と比較して大幅に吸収帯域を拡張した。

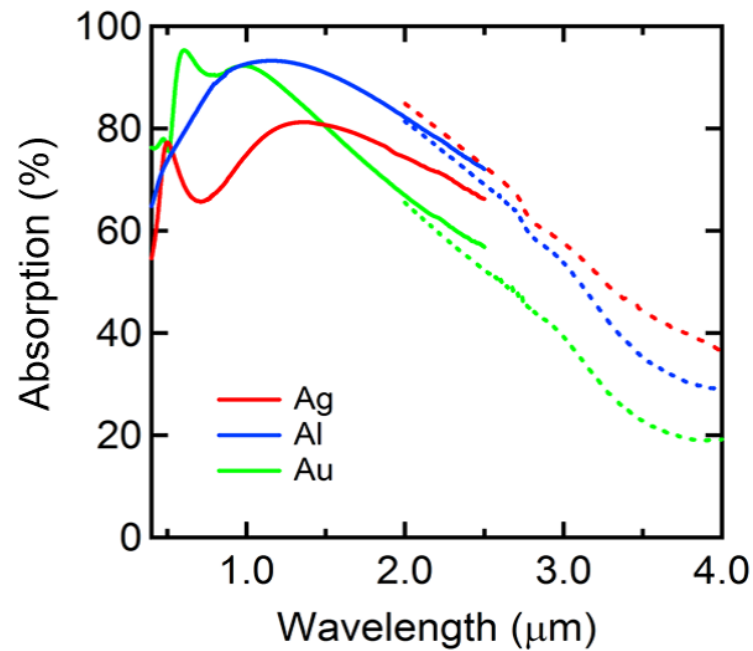


図 3.16: 銀、アルミニウムおよび金を用いて作製した凹凸 MIM の吸収スペクトル。

表 3.1: 銀、アルミニウムおよび金を用いて作製した凹凸 MIM の入射側の金属薄膜の膜厚と PMMA 薄膜の膜厚。

金属の種類	入射側の金属薄膜の膜厚 (nm)	PMMA 薄膜の膜厚 (nm)
銀	19	142
アルミニウム	23	138
金	12	125

表 3.2: 銀、アルミニウムおよび金を用いて作製した凹凸 MIM の吸収率が 50% 以上の帯域。

金属	吸収帯域 (μm)	吸収帯域 (octave)
銀	0.400–3.26	3.03
アルミニウム	0.400–3.10	2.95
金	0.400–2.62	2.71

表 3.3: 銀、アルミニウムおよび金を用いて作製した凹凸 MIM の吸収率が 80% 以上の帯域。

金属	吸収帯域 (μm)	吸収帯域 (octave)
銀	1.25–1.48	0.244
アルミニウム	0.621–2.06	1.73
金	0.528–1.51	1.52

3.3.5 吸収率の入射角および偏光依存性

図 3.17 に TM 偏光、TE 偏光および無偏光における凹凸 MIM の消衰率の入射角度依存性の測定結果を示す。このとき用いた試料は 3.3.1 項における PMMA 薄膜の膜厚が 125 nm のものである。比較のため、図 3.18 にすべての層が平坦な MIM 構造の消衰率の入射角度依存性の測定結果を示す。このとき用いた試料の入射側の金属薄膜の膜厚および PMMA 薄膜の膜厚はそれぞれ 12 nm および 101 nm であった。平坦な MIM 構造において入射角 5° で波長 $0.6 \mu\text{m}$ 付近に MIM 構造における表面プラズモン共鳴による吸収ピークが確認できる。入射角が大きくなるにつれて MIM 構造のプラズモンの分散関係に従って吸収ピークはわずかに短波長側にシフトした。また波長 $0.45 \mu\text{m}$ 付近に金のバンド間遷移による吸収が現れている。凹凸 MIM では短波長側の吸収端が平坦な MIM 構造における吸収ピークと同様に、入射角が大きくなるにつれてわずかに短波長側にシフトした。凹凸 MIM と平坦な MIM 構造において共通することは、TM 偏光では入射角が大きくなるにつれて消衰率は大きくなり、TE 偏光では入射角が大きくなるにつれて消衰率は小さくなったことである。

この結果を考察するにあたって著者は入射側のガラス基板に着目した。いずれの構造においても入射側にガラス基板が存在し、ガラスと空気の界面における光の反射による影響が無視できない。図 3.19(a) に波長 500 nm の TM 偏光、TE 偏光および無偏光の空気とガラス界面における反射率の入射角度依存性の計算結果を示す。ガラスの誘電関数は 3.2.6 項に示したものをを用いた。TM 偏光では空気とガラス界面のブリュスター角である 57° に近づくにつれて反射率は低くなり、TE 偏光では入射角が大きくなるにつれて反射率は単調に増大した。この計算結果から、TM 偏光では入射角が大きくなるにしたがいガラス基板と空気界面における反射率が減少するため、MIM 構造の消衰率が増大したと考えられる。その一方で TE 偏光では入射角の増大にともなって反射率が単調に増大するため、MIM 構造の消衰率は減少したと考えられる。

そこで計算したガラス表面での反射率スペクトルを用いて、測定した消衰率のスペクトルからガラスの表面反射の影響を取り除いた消衰率のスペクトルを求めた。この消衰率 E は図 3.17 に示した消衰率 E_{exp} と計算したガラスと空気界面の反射率 R_{glass} を用いて次式で計

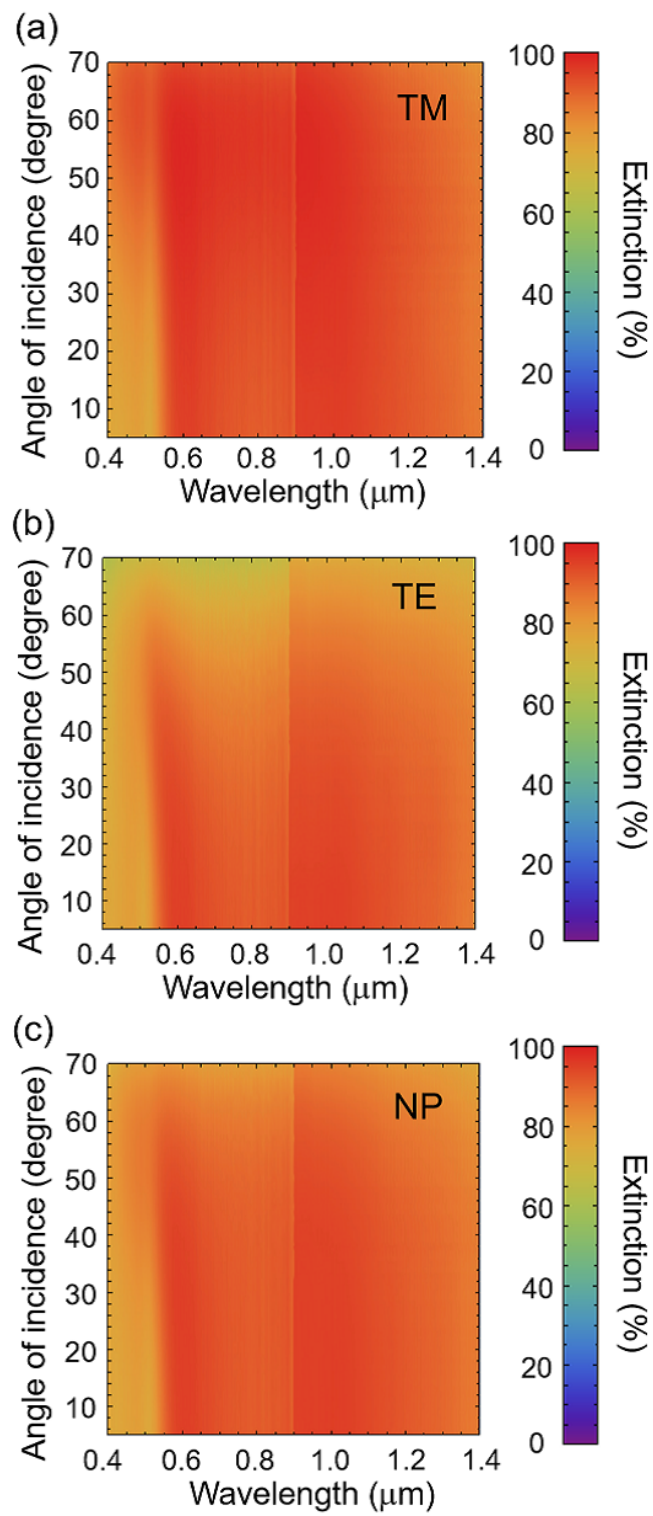


図 3.17: (a)TM 偏光、(b)TE 偏光および (c) 無偏光における凹凸 MIM の消衰率の入射角度依存性。

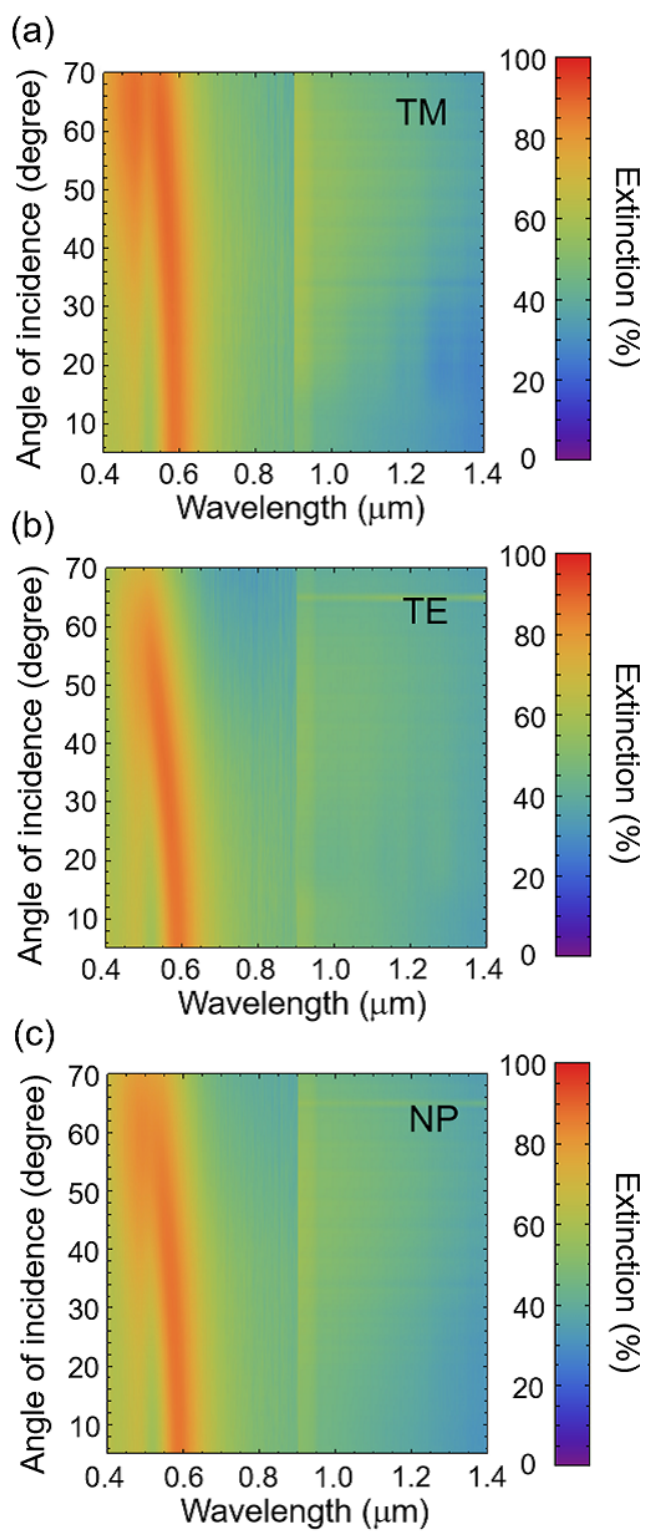


図 3.18: (a)TM 偏光、(b)TE 偏光および (c) 無偏光における平坦な MIM 構造の消衰率の入射角度依存性。

算した。

$$E = \frac{E_{\text{exp}}}{1 - R_{\text{glass}}} \quad (3.14)$$

計算した入射角 8°、30° および 60° での空気とガラス界面における反射率スペクトルを図 3.19(b) に示す。TM 偏光と TE 偏光の計算結果をそれぞれ実線と破線で示した。

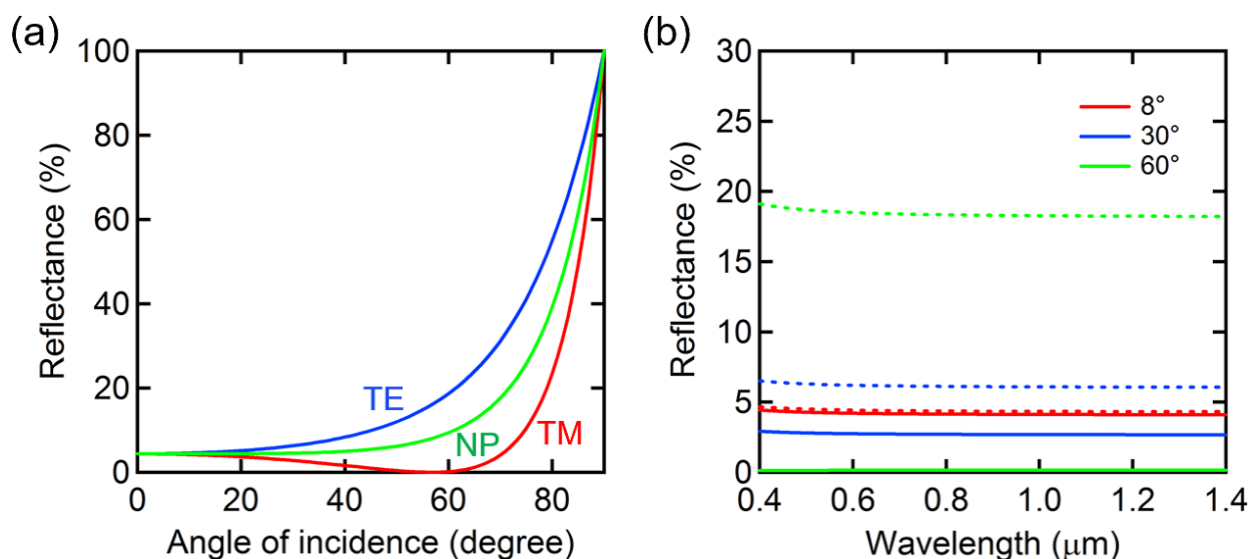


図 3.19: (a) 波長 500 nm の TM 偏光、TE 偏光および無偏光の空気とガラス界面における反射率の入射角度依存性。(b) 入射角 8°、30° および 60° での空気とガラス界面における反射率スペクトル。実線と破線はそれぞれ TM 偏光と TE 偏光における計算結果を示している。

図 3.20 に入射角 8°、30°、および 60° においてガラスの表面反射の影響を取り除いた凹凸 MIM の消衰率スペクトルを実線で示す。破線はガラスの表面反射の影響を取り除く前の消衰スペクトルを表している。いずれの入射角においてもガラスの表面反射を取り除いた消衰スペクトルはほとんど同じ形であり、また消衰率の値もほぼ同じとなった。TM 偏光と TE 偏光における消衰スペクトルを比較すると、ほとんど同じ値を示すことが分かった。これらの結果からガラスの表面反射の影響を取り除いた凹凸 MIM の消衰率は入射角と偏光にほとんど依存しないことが分かった。

3.4 FDTD 法による解析

凹凸 MIM の光吸収の原理を調べるために、計算を用いた解析を行った。まず凹凸 MIM のモデル化を行った。構築したモデルに関して計算した吸収スペクトルと実験結果を比較し、

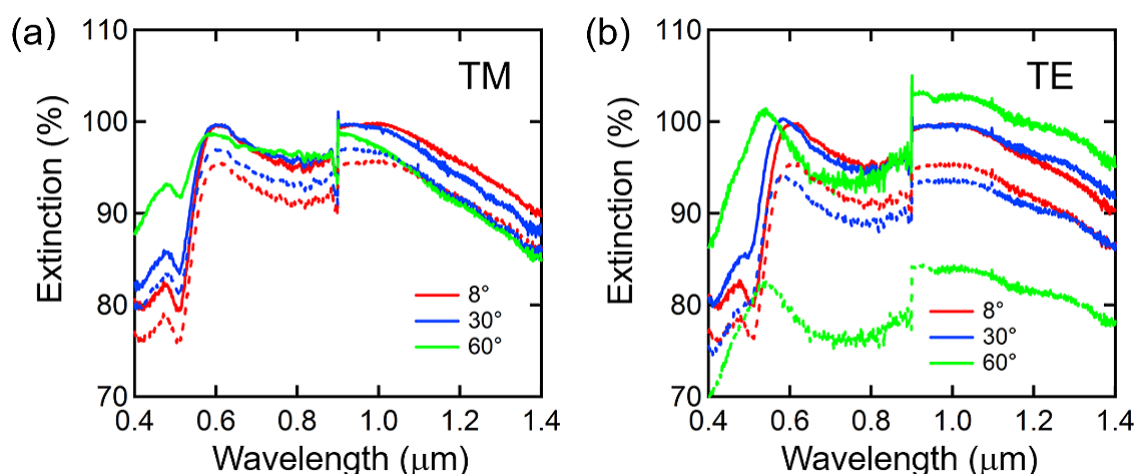


図 3.20: (a)TM 偏光と (b)TE 偏光の入射角 8° 、 30° 、および 60° においてガラスの表面反射を取り除いた凹凸 MIM の消衰率スペクトル（実線）。ガラスの表面反射を取り除く前の凹凸 MIM の消衰率スペクトル（破線）も示す。

モデルの妥当性を検討した。その後さらに単純な構造に対して吸収スペクトルと電磁場強度分布の計算を行い、結果を解析して光吸収の原理を調査した。

本研究では有限差分時間領域 (FDTD) 法を用いた計算を行った。FDTD 法は電磁場解析の手法の 1 つであり、対象物体のモデル化が容易であるために扱いやすいことが特長である。一方で研究における解析の対象が複雑な形状の場合、この方法では計算量が膨大となりがちである。しかし、最近のコンピュータの高速化や大容量化によって容易に実用的な結果が得られるようになり、一般的な電磁場解析の手法として定着した。具体的には Yee 格子と呼ばれる格子点上の点における電磁場をマクスウェル方程式にしたがって時間発展させることにより計算が行われる [53]。なお本節における計算では金属はすべて金とし、3.2.6 項にて示した誘電関数を用いた。ガラスと PMMA の誘電率はそれぞれ 2.32 および 2.16 とした。

3.4.1 凹凸 MIM のモデリング

図 3.5 に示した断面 SEM 像を参考に、凹凸 MIM を図 3.21 のようにモデリングした。もっとも重要であるのが粒子上に堆積した金属薄膜の形状であり、本研究ではシリカ粒子の中心に対する被覆角 θ によって特徴づけられる部分球殻形状とした [45]。入射側の金属薄膜と PMMA 薄膜の膜厚はそれぞれ 12 nm および 125 nm とした。

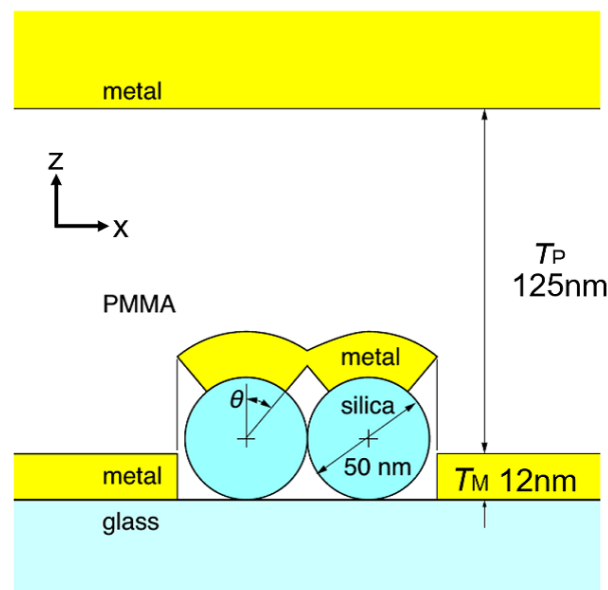


図 3.21: 断面 SEM を参考にして構築した凹凸 MIM のモデル。

3.4.2 被覆角の決定

粒子上に堆積した金属薄膜の被覆角 θ を決定するための計算を行った。粒子の被覆率 41% でガラス基板に定着したシリカ粒子の SEM 像を図 3.22(a) に示す。この SEM 像からすべての粒子の座標を抽出し、SEM 像と同じ $2.0 \times 1.8 \mu\text{m}^2$ の面積の凹凸 MIM をモデル化した。ここでこの構造を $1.0 \times 1.0 \mu\text{m}^2$ の大きさに 4 分割し、被覆角を変えて吸収率の計算を行った。このとき、4 分割した構造は一部重複している。FDTD 計算において、吸収体の法線方向は PML (Perfect Matching Layer) で終端した。また面内方向には周期境界条件を用いた。PML は限られた計算空間における電磁場計算の精度を高めるために一般的に用いられる手法である [54, 55]。電磁場計算では無限に広がった空間を仮定する必要があるが、限られた計算空間において電磁場計算を行った場合、計算空間の端における光の反射によって計算結果が大きく変わってしまう可能性がある。そこで境界における反射をなくすことで疑似的に無限に広がった空間を作り出す手法が PML である。具体的にはモデルの境界の外側に反射がなく、すべての光を吸収する条件を満たす仮想的媒質を与え、すべての方向から入射する電磁場に対して反射率が最小になるようにしている。吸収体の面内方向および垂直方向のセルサイズはすべて 2.5 nm とした。

被覆角 40° 、 50° および 60° のときの計算に用いた凹凸 MIM モデルの断面と、対応するモデルで計算した吸収スペクトルを図 3.23(a) および (b) にそれぞれ示す。吸収スペクトルは上記の 4 つの構造に対して 2 つの直交する直線偏光 (x 偏光と y 偏光) を垂直に入射して得ら

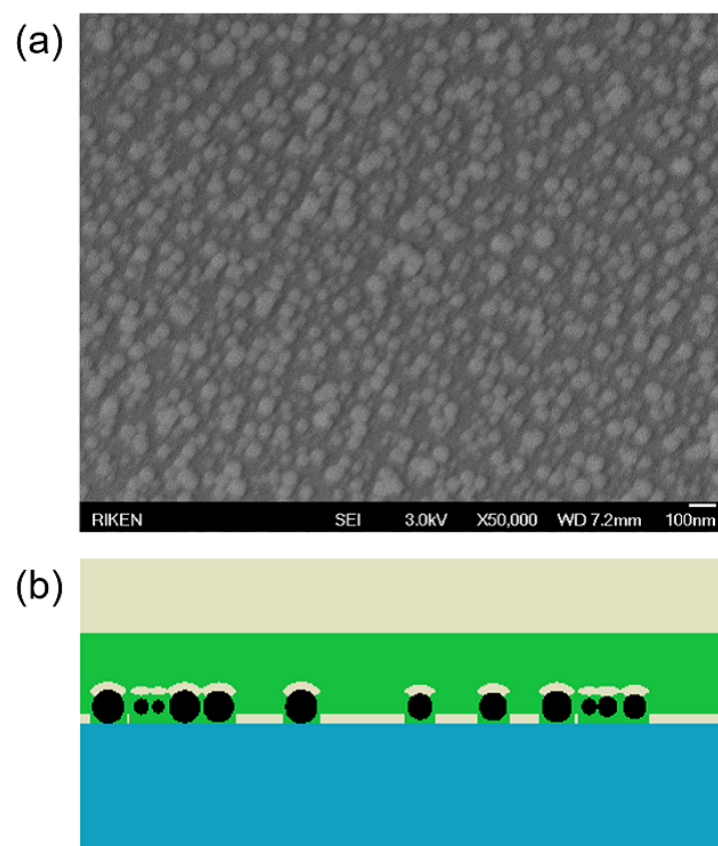


図 3.22: (a) 粒子密度 41% でガラス基板に定着したシリカ粒子の SEM 像と (b) それを用いて作製した凹凸 MIM のモデルの断面図の例。

れた8つのスペクトルを平均したものである。比較のため、図 3.12(a) に示した実際に作製したデバイスの吸収スペクトルも示す。被覆角 50° のときに最も実験結果に近いスペクトルが得られた。被覆角 40° では模式図に示したように、シリカ粒子が接触している状態でもその上に成膜された金属薄膜が連続していない。これによって粒子上の金属薄膜はそれぞれ孤立した状態となり、吸収スペクトルは短波長側に収束した。以降の計算では被覆角はすべて 50° とした。

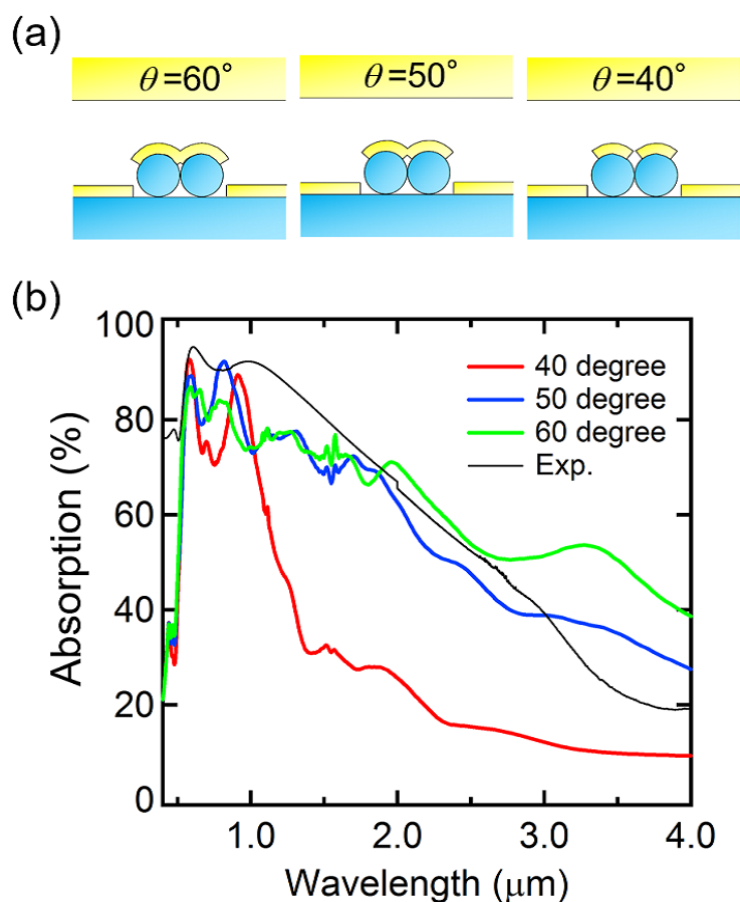


図 3.23: 被覆角 40° 、 50° および 60° における凹凸 MIM の (a) 断面の模式図と (b) 吸収スペクトルの計算結果。比較のため実際に測定された吸収スペクトルも示す。

つぎにモデル化した凹凸 MIM に対して電磁場強度の分布の計算を行った。計算に用いた凹凸 MIM の断面の一例を図 3.24 に示す。この構造に波長 $1.2 \mu\text{m}$ および $1.9 \mu\text{m}$ の x 偏光を入射したときの図 3.24 の断面における x 方向の電場 (E_x) と y 方向の磁場 (H_y) の振幅分布を図 3.25 に示す。ガラス基板上的金属薄膜とシリカ粒子上の金属薄膜近傍に電場と磁場が強く局在していることがわかる。この結果から粒子の上に成膜された金薄膜によって局在型表面プラズモンが励起されていることが示唆された。またガラス基板上に粒子を配置したこ

とによってガラス基板上では平坦な金薄膜に開孔が形成された状態となっており、この開孔部分においても局在型の表面プラズモンが励起されている [40, 56]。一方で先行研究の類似の構造体によくみられる磁気共鳴が発生している場合、誘電体層の中央付近に強く局在した磁場が観測されるが、本構造では観測されなかった。

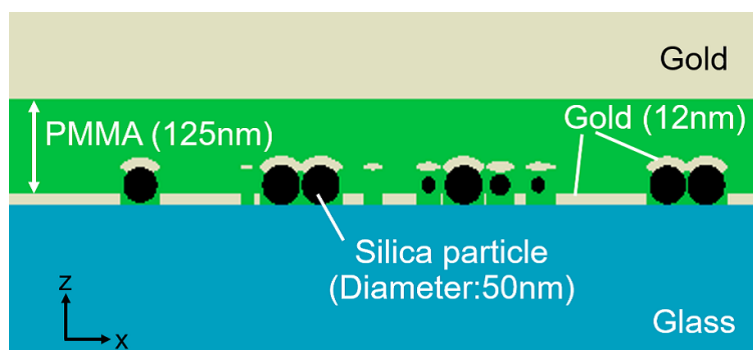


図 3.24: モデル化した凹凸 MIM の断面図。

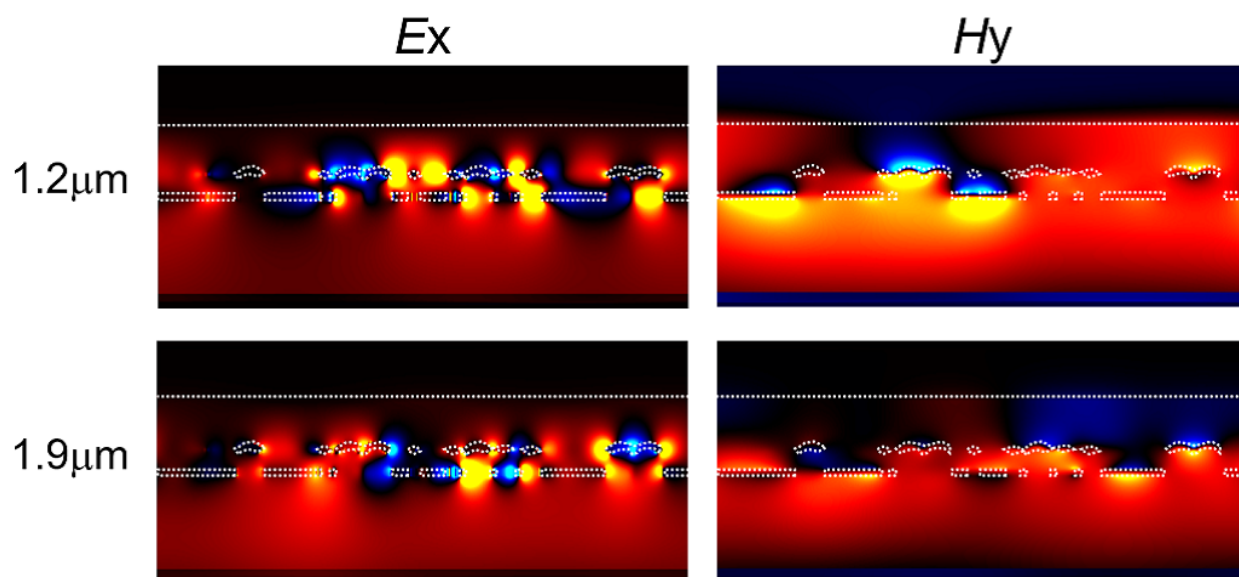


図 3.25: 図 3.24 の断面における波長 $1.2 \mu\text{m}$ および $1.9 \mu\text{m}$ における E_x 分布 と H_y 分布。

3.4.3 単純なモデルによる解析

さらに詳しく調べるため、より単純なモデルを用いた解析を行った。図 3.26(a) に示すように粒子が 1-3 個接触して直線状に並んでいるときの凹凸 MIM の吸収スペクトルを計算し

た。図 3.26(b) に x 偏光および y 偏光の吸収断面積の計算結果を示す。なお、x 方向は粒子が並んでいる方向にとった。また、入射側の金属薄膜と PMMA 薄膜の膜厚はそれぞれ 12 nm および 125 nm とした。

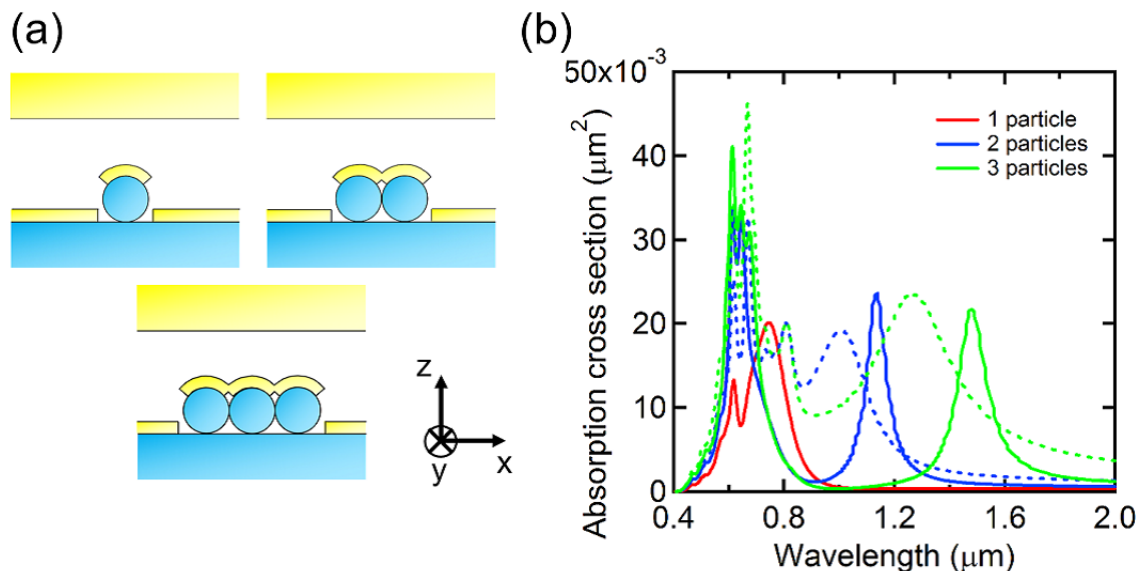


図 3.26: 粒子が1-3個接している凹凸 MIM の (a) 模式図と (b) 吸収断面積の計算結果。実線と破線はそれぞれ x 偏光および y 偏光入射に対する結果を示している。

計算結果から、接する粒子の数が多くほど共鳴波長は長波長側にシフトしていることがわかる。凹凸 MIM では粒子はランダムに凝集し、接する粒子の数はある程度の広がりを持って分布している。つまりこれらのことから、粒子のランダムな凝集が金属に様々な長さの凹凸構造を形成し、それらが異なる共鳴波長を有する吸収体として機能することによって、全体として光吸収を広帯域化したということが示唆された。また粒子が2個または3個接している場合に特徴的な2つの吸収ピークが現れ、x 偏光と y 偏光では共鳴波長がわずかながら異なることが確認できる。これらの共鳴がどのモードに対応しているのか調べるために共鳴波長における電磁場振幅分布の計算を行った。粒子が3個接しているときの波長 $1.48 \mu\text{m}$ における E_x と H_y および波長 $1.26 \mu\text{m}$ における H_x の振幅分布の計算結果を図 3.27 に示す。波長 $1.48 \mu\text{m}$ では粒子上の金属薄膜の両端に電場 E_x が局在している。また磁場 H_y は粒子上の金属薄膜近傍に局在している一方で、先行研究において観測されていた磁気共鳴は確認されなかった。波長 $1.26 \mu\text{m}$ での入射ではガラス上の金属薄膜に形成された開孔の両端において磁場 H_x が強く局在している。これらの結果から凹凸 MIM における光吸収は粒子上に成膜された金薄膜に担持される局在型表面プラズモンと、粒子の存在によってガラス上の金薄膜に形成された開孔によって担持された局在型表面プラズモンであることが分かった。

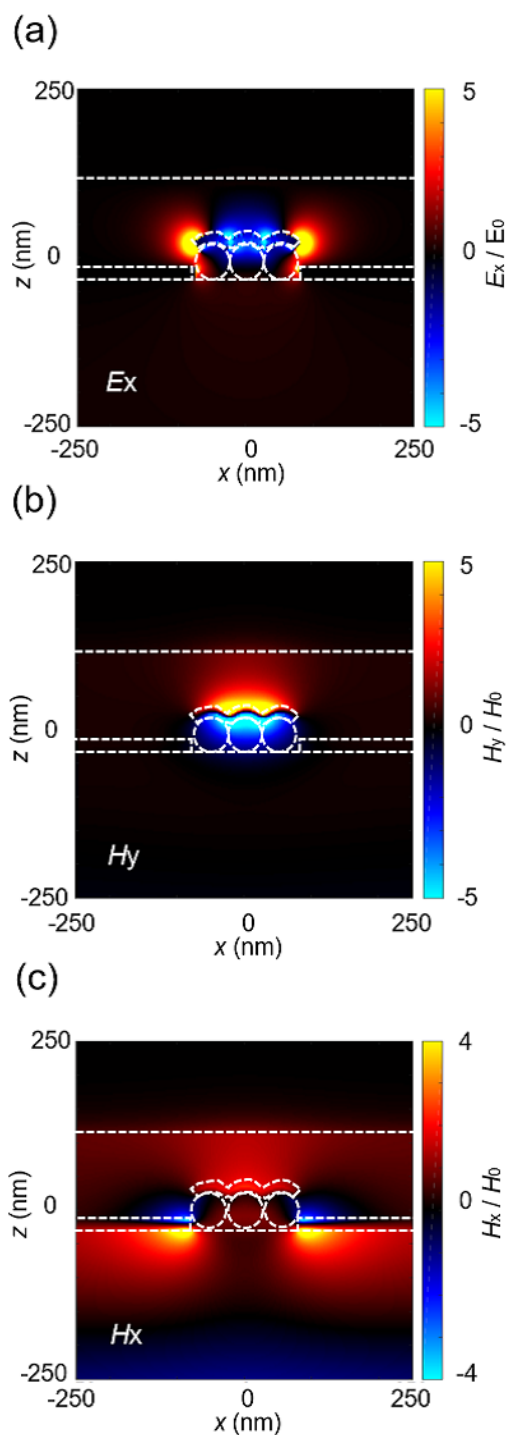


図 3.27: 粒子が3個接している凹凸 MIM の波長 $1.48 \mu\text{m}$ における (a) E_x および (b) H_y の振幅分布の計算結果。(c) 波長 $1.26 \mu\text{m}$ における H_x の振幅分布の計算結果。 E_0 および H_0 は入射場の振幅である。

次に粒子が3個接したMIM構造において、入射側に粒子上の金属薄膜のみがある構造(図 3.28(b))と開孔の形成された金属薄膜のみがある構造(図 3.28(c))に関して吸収断面積の計算を行った。これらの構造の吸収断面積の計算結果を図 3.28(d)に示す。粒子が存在する構造に関してはx偏光に対して計算を行い、開孔のみの構造に関してはy偏光に対する計算を行った。吸収断面積は波長1–2 μm におけるピークの値を用いて規格化した。凹凸MIMから一部を取り除いた2つの構造の吸収ピークはそれぞれ完全な凹凸MIM構造のx偏光およびy偏光の吸収ピークとほとんど一致した。この結果からx偏光では粒子上の金属薄膜における長軸方向の表面プラズモンを励起し、y偏光では金属薄膜の開孔における長軸方向の表面プラズモンを励起できることがわかった。これはまさにバビネの原理を満たしている。バビネの原理は、フランスの物理学者であるバビネが相補的な2つのスクリーンでは同一の回折パターンが得られることを発見したことになんて呼ばれている。この原理をもとに相補的なプラズモニック構造では、それぞれ直交する直線偏光に対して同一の波長における共鳴が得られることがわかっている [57]。本論文の構造では、相補的なプラズモニック構造は粒子上の金薄膜とガラス上の金薄膜に形成された開孔に対応している。つまりx偏光によって励起できるモードは、粒子上の金属薄膜の長軸方向のモードと金属開孔の短軸方向のモードである。一方でy偏光では、粒子上の金属薄膜の短軸方向のモードと金属開孔の長軸方向のモードを励起できるといえる。このように凹凸MIMでは粒子定着のランダム性だけではなく、2つの相補的な構造を有することによっても偏光依存性を軽減していると考えられる。なおバビネの原理によると厳密に相補的な構造であり、金属が無限に薄い完全導体であればその共鳴波長は一致する。しかし、凹凸MIMでは図 3.26(b)に示したようにx偏光とy偏光で共鳴波長がわずかに異なる。これは金属の厚さが有限であることに加えて、開孔を作る金薄膜は平坦であるのに対し、粒子上の金薄膜は粒子の形状に沿った波打った形をしているためだと考えられる。

3.4.4 吸収率のPMMA薄膜の膜厚依存性

次に吸収率のPMMA薄膜の膜厚依存性について詳しく調べるために計算を用いた解析を行った。これまでの解析において凹凸MIMにおける光吸収は粒子上の金薄膜と金薄膜に形成されたナノ開孔に担持される局在型表面プラズモンの共鳴励起であることが分かった。局在型表面プラズモンの共鳴波長はそれを担持するナノ構造の形状や隣接する誘電体の誘電率などに依存する。凹凸MIMにおいては粒子上で連なった金属薄膜の長さや厚さ、また金属ナノ開孔の形状によって決定されると考えられる。しかしそれらの条件が同じにもかかわらず、3.3.1項で示したようにPMMA薄膜の膜厚を変えることによって吸収帯域は大きく変化

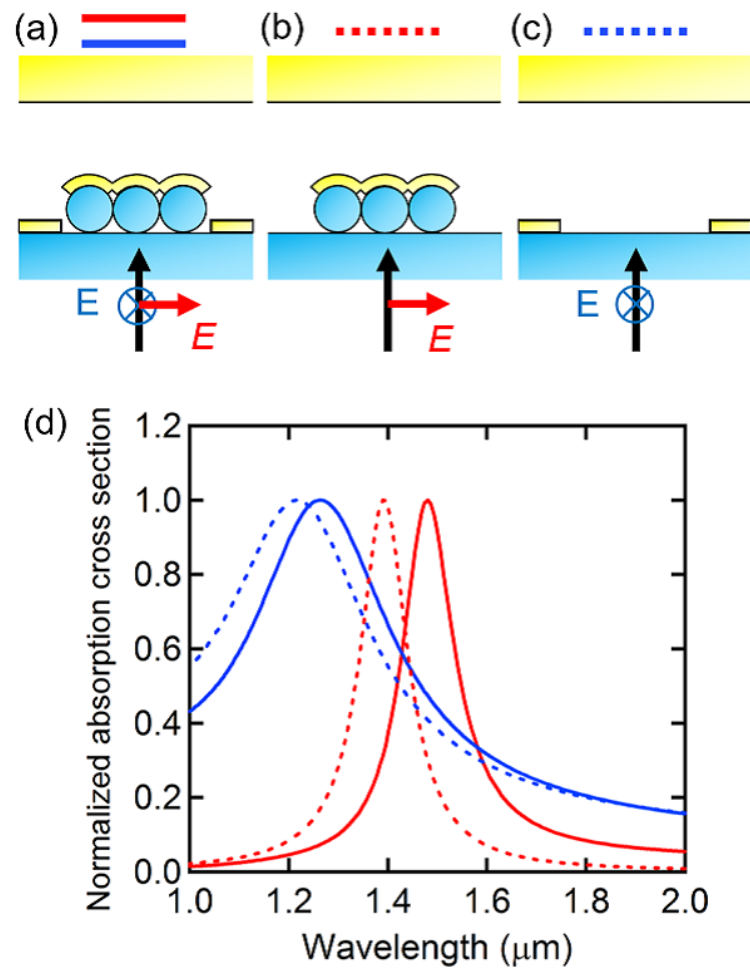


図 3.28: (a) 粒子が3個接した凹凸 MIM の模式図。a の構造から (b) ガラス上の金薄膜または (c) 粒子とその上の金薄膜を取り除いた構造。(d) a-c に示した構造の吸収断面積の計算結果。赤線と青線はそれぞれ x 偏光と y 偏光についての計算結果である。実線は凹凸 MIM の、破線はその一部を取り除いた構造の計算結果である。

している。

そこでまず 3 個の粒子が接した凹凸 MIM に関して PMMA 薄膜の膜厚を変えて吸収断面積の計算を行った。図 3.29(a) および (b) に PMMA 薄膜の膜厚を 75、125 および 175 nm とした凹凸 MIM の模式図と吸収断面積の計算結果を示す。この時の入射光は x 偏光である。いずれの膜厚においても共鳴波長はほとんど同じであり、PMMA 薄膜の膜厚によって局在型表面プラズモンの共鳴波長は大きく変化しないことが分かった。その一方で、短波長側および長波長側の吸収ピークにおける吸収断面積は PMMA 薄膜の膜厚の変化に伴って大きく異なった。この結果から粒子がランダムに配置された凹凸 MIM においても、PMMA 薄膜の膜厚を変えることによってある波長における吸収率は異なるということが分かった。

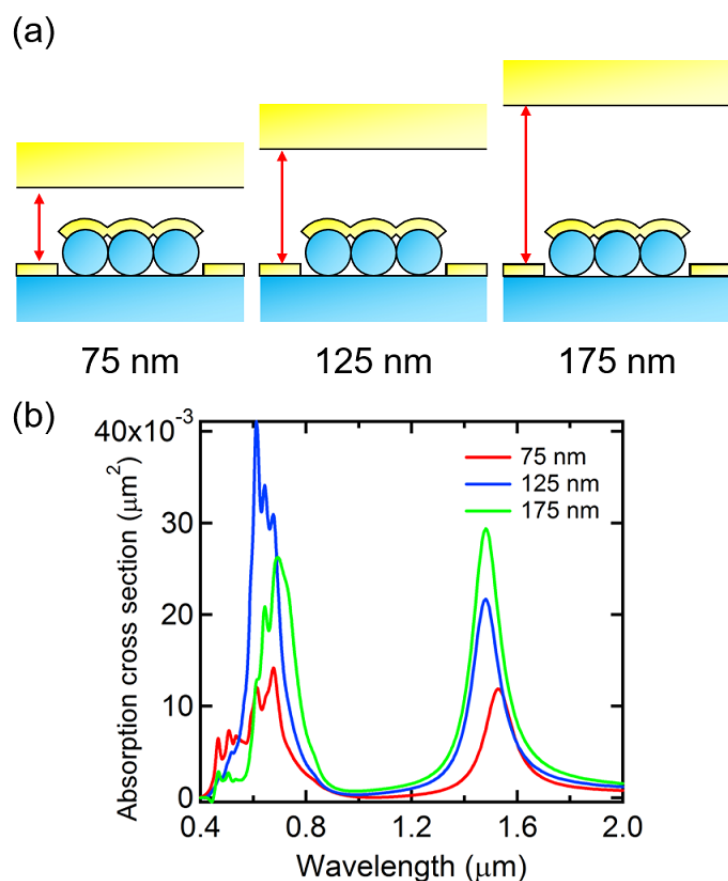


図 3.29: 3 個の粒子が接した凹凸 MIM において PMMA 薄膜の膜厚を 75、125 および 175 nm としたときの (a) 模式図と (b)x 偏光に対する吸収断面積。

次に SEM 像から抽出した粒子の座標を用いてモデル化した凹凸 MIM の PMMA 薄膜の膜厚を変えて吸収率を計算した。PMMA 薄膜の膜厚が 75、125 および 175 nm のときの構造の断面の模式図を図 3.30(a)、(b) および (c) に示す。計算結果を図 3.30(d) に示す。計算結果

は単一の直線偏光入射に対するもので、平均化は行っていない。光学的に厚い金薄膜を取り除き、真空に置換えた構造に関しての計算結果も同時に破線で示す。凹凸 MIM では PMMA 薄膜の膜厚が厚くなるにしたがって吸収バンドは長波長側へシフトし、実験と同じ傾向を示した。その一方で、厚い金薄膜を取り除いた構造では PMMA 薄膜の膜厚によって吸収スペクトルはほとんど変化しなかった。またその吸収率は 50% 程度ではあるものの可視域から $8\ \mu\text{m}$ 以上まで吸収率はほとんど減少しなかった。凹凸 MIM と比較すると、 $2\text{--}4\ \mu\text{m}$ までは吸収率は低いものの、それ以上の波長領域では高い吸収率を示した。

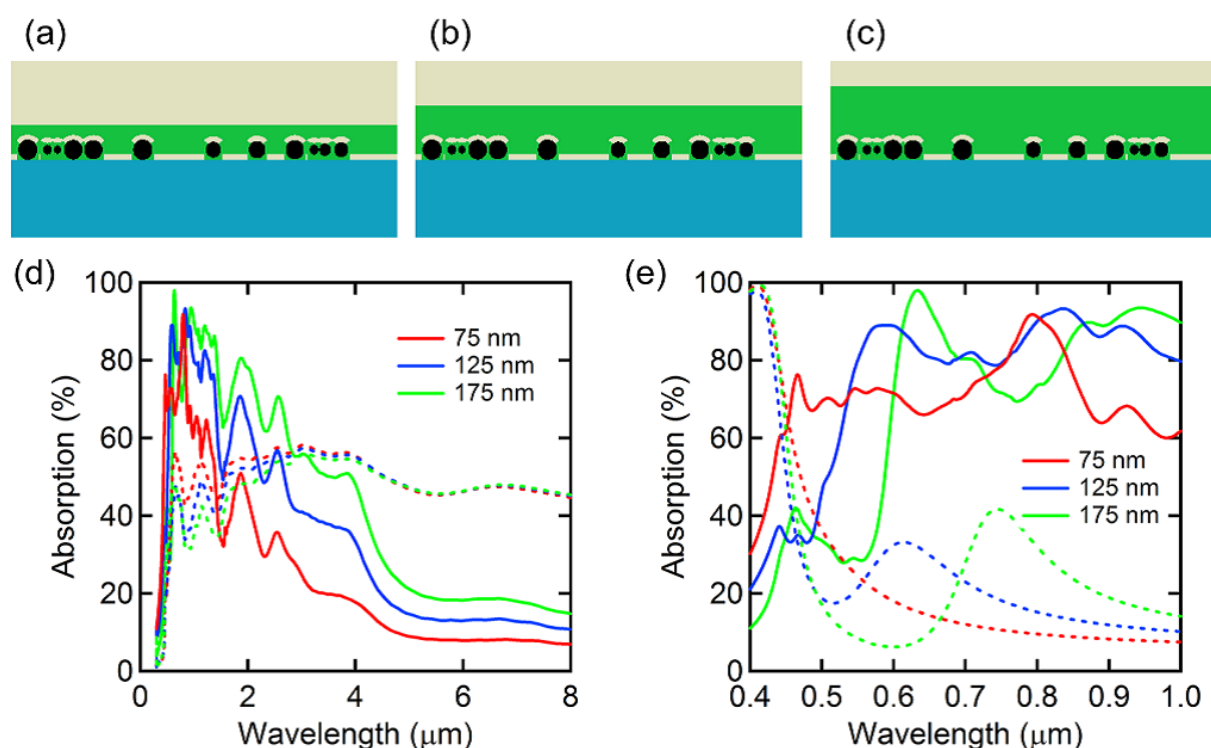


図 3.30: PMMA 薄膜の膜厚が (a)75 nm、(b)125 nm および (c)175 nm の凹凸 MIM の模式図。(d)PMMA 薄膜の膜厚が 75、125 および 175 nm における凹凸 MIM の吸収率の計算結果。破線は厚い金薄膜がない場合の吸収スペクトルを示す。(e)d の波長 $0.4\text{--}1.0\ \mu\text{m}$ の拡大。破線は平坦な MIM 構造の吸収スペクトルの計算結果。

この結果は、表面プラズモンの再輻射によって発生した光（散乱光）と基板表面の金属薄膜からの反射光との干渉により説明できる [58–60]。凹凸 MIM における表面プラズモンの再輻射とその干渉の模式図を図 3.31(a) に示す。比較として厚い金薄膜がない場合における表面プラズモンの再輻射の模式図を図 3.31(b) に示す。入射光は入射側の金属薄膜によって局在型表面プラズモンに変換され、その一部は金属薄膜に吸収される。その一方で吸収されなかった表面プラズモンは伝搬光として再輻射される。厚い金薄膜がない構造では、輻射さ

れた光は透過光や反射光として検出される。凹凸 MIM では、構造の内部に輻射された光は光学的に厚い金薄膜に反射され、入射側に放出される。このとき表面プラズモンから直接入射側に輻射した光と位相が一致する場合、干渉によって強め合い、検出される反射光は大きくなると考えられる。反対に位相が 180° 異なる場合は弱め合い、検出光強度は小さくなる。ここで2つの光の位相差は PMMA 薄膜の膜厚によって決定されるので、これによって凹凸 MIM における吸収率が PMMA 薄膜の膜厚に依存することが説明できると考えられる。

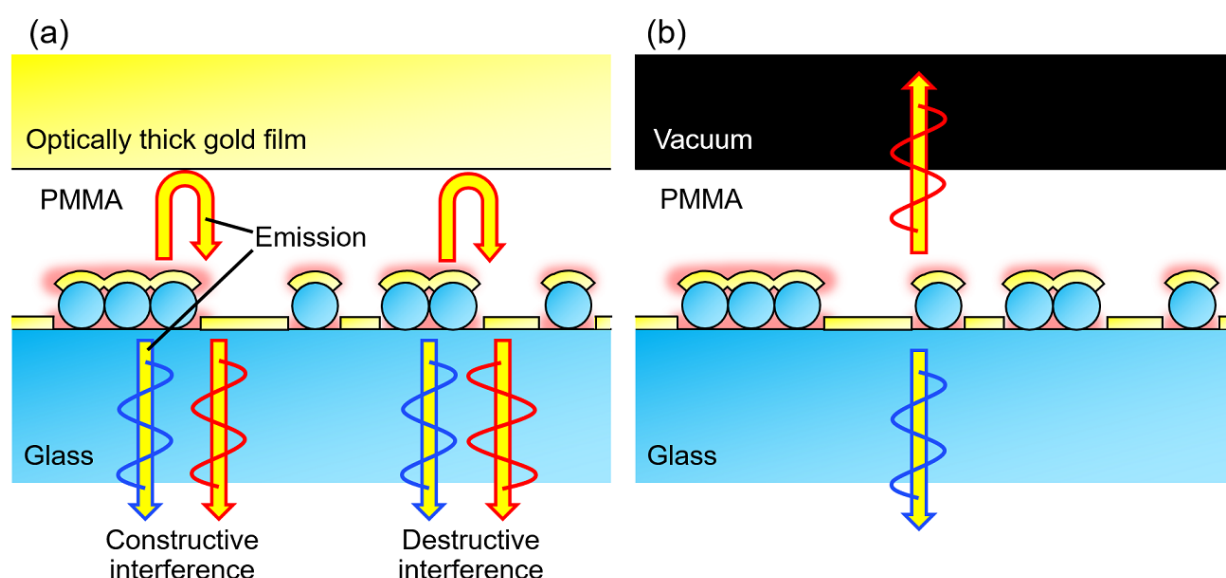


図 3.31: (a) 凹凸 MIM と (b) 光学的に厚い金薄膜を真空中に置換えた構造における表面プラズモンの輻射。

また短波長側の吸収端について調べるために、平坦な MIM 構造の吸収率を計算し、比較した。図 3.30(e) に凹凸 MIM の吸収スペクトルと平坦な MIM 構造の吸収率の計算結果を示す。このとき入射側の金薄膜の膜厚は 12 nm で PMMA 薄膜の膜厚は 75 nm、125 nm および 175 nm とした。平坦な MIM 構造における短波長側の吸収端は凹凸 MIM の吸収端よりもわずかに長波長側であったがほぼ一致した。凹凸 MIM では粒子が付いている部分において PMMA 薄膜の膜厚は 50 nm 薄くなっているため、平坦な MIM 構造における計算結果よりもわずかに長波長側に吸収端があると考えられる。これらの結果から凹凸 MIM における短波長側の吸収端は、平坦な MIM 構造の吸収バンドにおける短波長側の吸収端によって決定されることが考えられる。

3.5 まとめ

本章では MIM 構造の片側の金属薄膜に凹凸を設けた構造を広帯域光吸収体として提案した。金、銀、またアルミニウムを用いて作製した凹凸 MIM はいずれも広帯域の光吸収を示した。特に銀を用いたときに波長域 $0.4\text{--}3.2\ \mu\text{m}$ の 3 オクターブの帯域における光吸収を示した。また凹凸構造を構成するシリカ粒子の被覆率が低くなるにしたがって互いに接する粒子の集団に含まれる粒子数が減少し、吸収帯域が短波長側へ収束することを観測した。誘電体層である PMMA 薄膜の膜厚が厚くなるにつれて吸収帯域は長波長側にシフトしたことから、PMMA 薄膜の膜厚を制御することによって吸収帯域を調整できることを示した。ガラスと空気の界面における反射を取り除いた消衰スペクトルは入射角と偏光にほとんど依存しなかった。

つぎに凹凸 MIM の広帯域光吸収の原理について調べるため、モデル化した構造に対して FDTD 法を用いた計算を行った。断面 SEM 像を参考に粒子上の金属薄膜の形状をシリカ粒子の中心に対する被覆角 θ によって特徴づけられる部分球殻形状としたとき、 $\theta=50^\circ$ のときにもっとも実験結果に近い吸収スペクトルが得られた。

モデル化した凹凸 MIM に対する FDTD 法による電磁場振幅分布の計算結果から、粒子上に成膜された金属薄膜および粒子によって金属薄膜に形成されたナノ開孔という 2 つの相補的な構造において局在型表面プラズモンが励起されることが示された。これら 2 つの相補的な構造の光学特性はバビネの原理をおおまかに満たしており、偏光依存性を軽減していることが分かった。

粒子が 1—3 個直線状に接する凹凸 MIM の吸収スペクトルの計算結果から、接する粒子の数が多くなるほど表面プラズモンの共鳴波長が長波長側にシフトすることがわかった、平面内にランダムに凝集した粒子はその集団に含まれる粒子数により共鳴波長が異なることが示唆され、このことが吸収を広帯域化したと推察した。またこの計算結果は、粒子の被覆率が減少するにつれて集団中の粒子の数も減少していき、結果として短い共鳴波長を有する凹凸構造の割合が多くなることから吸収帯域が短波長側に収束することを示した。

PMMA 薄膜の膜厚を変えて計算した吸収スペクトルは、光学的に厚い金薄膜が存在する場合では PMMA 薄膜の膜厚の変化によって吸収帯域はシフトした。一方で、厚い金薄膜を取り除いた構造では PMMA 薄膜の膜厚にかかわらず可視から赤外領域までほとんど平坦な約 50% の吸収率が得られた。この計算結果から表面プラズモンの再輻射によって散乱された光と凹凸 MIM の表面で反射された光が、PMMA 薄膜の膜厚に応じてある波長領域では強め合い、またある波長領域では弱めあう干渉を生じて吸収スペクトルが変化したと考えられる。

第4章 有機太陽電池の入射側電極としての 広帯域光吸収体

本章では有機太陽電池の入射側電極として提案する広帯域光吸収体について述べる。まず研究背景および目的について述べ、提案する広帯域光吸収体の構造と作製方法について説明する。次に光学特性および電気的特性について測定結果を示す。

なお本章に示す結果は以下の論文において報告している。Kentaro Takatori, Takayuki Nishino, Takayuki Okamoto, Hiroyuki Takei, Koji Ishibashi, and Ruggero Micheletto, “Indium-free organic thin-film solar cells using a plasmonic electrode,” *J. Phys. D* **49**, 185106 (2016). DOI: 10.1088/0022-3727/49/18/185106.

4.1 有機太陽電池の入射側電極

4.1.1 ITO 電極の欠点とその置き換え

有機太陽電池では一般的に酸化インジウムスズ (ITO) が入射側の電極に用いられる [61]。ITO は可視域における高い透明性と高い電気伝導性を有しており透明電極とも呼ばれるが、同時にいくつかの欠点も有している [62]。そのひとつは、インジウムはレアメタルであり一時は戦略的物質として扱われ高価であること。もうひとつの問題は ITO の柔軟性の低さである。ITO はセラミックなので、比較的弱い引っ張りに対してもひび割れたり砕けてしまう [63]。その小さな欠陥が著しく電気伝導性を低下させる [64]。ほかの金属酸化物の透明電極として、酸化亜鉛 (ZnO) や酸化フッ素スズ (FTO) も研究されているが、それらの光学および電気的特性は現在のところ ITO に劣っている [62, 65]。そのため、入射側電極として ITO の代わりになる物質が求められている。表 4.1 に様々な透明電極の特性をまとめる。

カーボンナノチューブとグラフェンも透明電極として研究されている。カーボンナノチューブは電荷移動度が高く、高い電気伝導性が期待される [66]。しかしその一方で、可視から赤外領域までの広い領域における吸収と反射による透過率の低さは問題である。フィルムの膜厚を薄くすることで吸収による透過の損失を抑えることができるが、そうすることで大量

表 4.1: 様々な透明電極の特性。

電極	透明性	柔軟性	電気伝導性
ITO	○	×	○
他の酸化物導電体	○	×	△
カーボンナノチューブ	△	○	×
グラフェン	△	○	×
金属薄膜	×	○	◎
金属極薄膜	△	○	×

生産時のフィルムの電気伝導の均一性に悪影響を与える。つまりカーボンナノチューブフィルムの透明性を確保するためには、電気伝導性を犠牲にしなくてはならない。その逆もまたそうである。最近、グラフェンはその高い移動度 [67, 68] と透明性から次世代の透明電極として期待されている。理論的に示唆されたグラフェンの光学および電気的特性 [69, 70] は ITO と同程度であるが、実際に実験において達成されたシート抵抗はそれよりも高い。このことから、今までのところグラフェンを太陽電池の透明電極として用いるのは難しいと考えられる。一般的に、有機太陽電池の入射側電極には ITO と同等以下のシート抵抗 ($10 \Omega/\square$ 以下) が必要とされる。それと同時に、活性層における効果的な光吸収を阻害しない電極が求められている。

金属はもっとも高い電気伝導性を有する物質としてよく知られている。金属の可視域における透過率は非常に小さいが、膜厚を極薄 ($< 10 \text{ nm}$) にすることで入射側電極として十分な透過率を得ることができる [71, 72]。しかし、薄膜にすることで結晶境界や基板との境界における自由電子の散乱によって著しく電気伝導率が低下する [73, 74]。膜厚を厚くすることによって電気伝導率は向上するが、透過率が低下することが問題である。

最近、この問題を解決するための方法のひとつとして、スリット列や開孔列構造を有する $20\text{--}40 \text{ nm}$ の膜厚の金属薄膜を入射側電極として用いた有機太陽電池 [75–80] が提案されている。スリットや穴の部分は光を 100% 透過し、金属の透過率を向上させることができる。その一方でスリット列や穴の構造は金属のシート抵抗を増加させる [81, 82]。このような電極の特徴として、表面プラズモンによる活性層における光吸収の増強がある。スリット列や開孔列は入射光を表面プラズモンに変換することができる。従来の ITO 電極とプラズモニック構造を有する金属薄膜電極をそれぞれ入射側電極として用いた有機太陽電池の模式図を図 4.1 に示す。ITO を入射側電極として用いる従来の太陽電池では ITO を透過した光が活性層に吸収される。ITO 電極の透過率は可視域全体において 90% 程度とかなり高いので多くの光を透過させ、効率的に活性層に吸収させることができる。一方でプラズモニック構

造を有する金属薄膜電極を入射側電極として用いた場合も、スリット列や開孔列などの構造によって透過した光が同様に活性層に吸収される。さらにスリット列や開孔列などのナノ構造は入射光を表面プラズモンに変換し、金属の表面近傍に局在させる。励起された表面プラズモンは効率的に活性層に吸収され、透過光と同様に発電を誘起する。穴の存在によって金属の透過率が向上するとはいえ、有機太陽電池の電極としての使用に耐えうるシート抵抗を持たせたときの金属薄膜の透過率はITOのそれよりもかなり低いので、表面プラズモンによる光吸収の増強効果が発電において大きな役割を果たさない限りは実用にはならない。

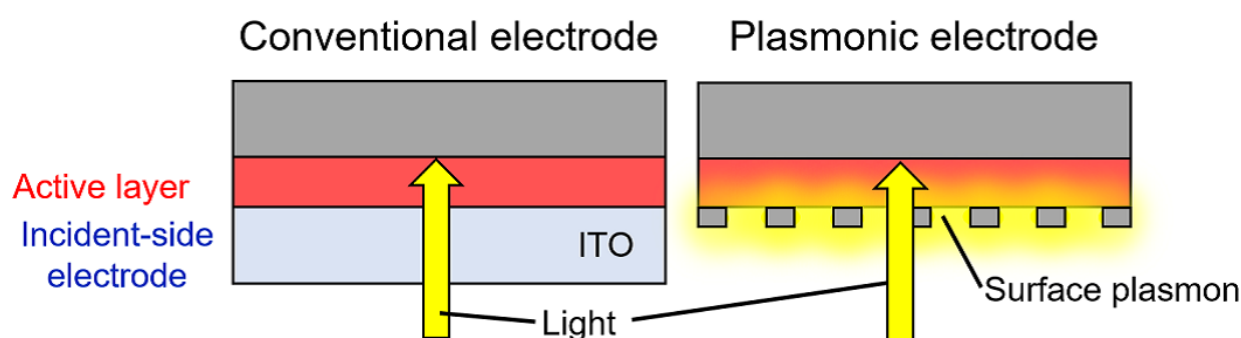


図 4.1: 従来のITOを入射側電極として用いた有機太陽電池とプラズモニック構造を有する金属電極を用いた有機太陽電池。

これまでも1次元または2次元に周期的なスリット列や開孔列を設けた金属薄膜を、太陽電池の入射側電極として用いる研究はなされている [75–78]。しかし1次元または2次元の周期的な構造は太陽電池の入射側電極として致命的な欠点を有している。1次元格子構造は格子の並ぶ方向に単一の格子ベクトルを有しており、これは入射角を固定した場合に離散的な面内波数を持つ狭帯域の入射光のみが表面プラズモンに変換されることを意味している。太陽光は可視から近赤外域まで広帯域にわたるスペクトルを有しており、これらを効率よく活性層で吸収させるために広帯域の光を表面プラズモンに変換できる構造が求められる。さらに1次元格子構造は格子ベクトル $\mathbf{K}$ と平行な電場成分のみを表面プラズモンに変換することから、表面プラズモンの励起には大きな入射角依存性と偏光依存性が伴う。太陽光は直線偏光ではなく、さらに時間によって入射角も変化するので、太陽電池の入射側電極として用いるためにはこれらの依存性を排除することが必要である。2次元格子構造を用いた場合は偏光依存性は軽減されるが、表面プラズモンを励起できる帯域が狭い点は1次元格子構造と変わらない。

4.1.2 プラズモニック電極の構造

4.1.1 項で述べたように ITO 電極には可撓性やコストの面での欠点があり、代替電極が求められている。先行研究において報告されている開孔列を有する金属電極は 1 次元または 2 次元の周期的構造を採用したものが多く、入射角依存性や偏光依存性が大きい点が課題である。

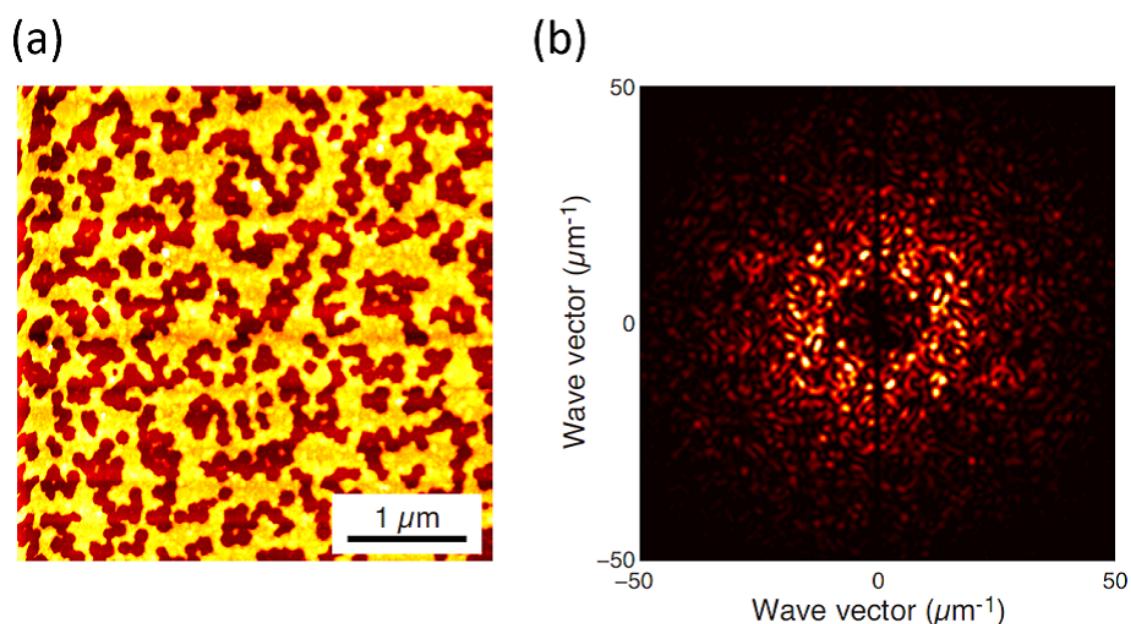


図 4.2: プラズモニック電極の (a)AFM 像と (b) 空間周波数のパワースペクトル。

そこで本研究ではランダムに配置された円開孔を有する銀薄膜 (以降プラズモニック電極と呼ぶ) を考案した。図 4.2(a) と (b) に後述の方法で作製したプラズモニック電極の AFM 像とその高さ分布のパワースペクトルをそれぞれ示す。第 3 章の図 3.28(d) に示した計算結果から、この構造は局在型表面プラズモンを担持する。図 4.2(b) からわかるようにランダムな構造によってプラズモニック電極はあらゆる方向に広帯域の空間周波数成分を有しており、これにより先行研究において問題であった入射光の表面プラズモンへの変換における偏光依存性と入射角依存性を排除できる。提案するプラズモニック電極は偏光方向にかかわらず、広帯域の入射光を表面プラズモンに変換し、活性層における光吸収の増強を導く。本研究では円開孔の直径を 100 nm、開孔部分の被覆率 (開口率) を 30% に固定して実験を行った。

似たような構造の金属薄膜は Reilly III らによって提案されている [79, 80]。しかしプラズモニック電極の開孔同士は凝集しているのに対し、彼らの作製した薄膜の開孔同士はそれぞれ離れているという点でプラズモニック電極の構造と異なる。彼らは電極の面積に対する開

孔数の密度を変えることで開孔と開孔の間の距離の制御を行っており、開孔の被覆率を高くするにつれて表面プラズモンによる吸収率のピークが短波長側にシフトすることを観測している。しかしこのときの吸収バンドの半値全幅はおよそ 100 nm であり、太陽光のスペクトルに対して広帯域の表面プラズモンを励起できるとはいえない。それに対し、プラズモニック電極は開孔がある程度凝集し、様々な形状の開孔を形成している。これによって広帯域の波数成分を有しており、広帯域の入射光を表面プラズモンに変換できるという特長を持つ。プラズモニック電極の光学特性の測定結果については 4.3 節に記す。

4.2 プラズモニック電極の作製法

金属薄膜へのランダム配置円開孔の構造の作製のために、凹凸 MIM の作製と同じくコロイダルリソグラフィーを用いた。図 4.3 にその作製手順を示す。シリカ粒子定着までの詳細な条件は凹凸 MIM 作製の時と同じである。ただし直径 0.1 μm のシリカ粒子懸濁液 (Polysciences、Silica Microspheres, 0.10 μm (colloidal)) を純水で二倍希釈したものを用いた。粒子を定着した基板に銀を蒸着した。最後にスコッチテープで粒子を除去することによってプラズモニック電極を完成させた。

4.3 プラズモニック電極の光学特性

4.3.1 測定方法

10、20、30 および 40 nm の膜厚のプラズモニック電極の透過率および反射率を紫外-可視分光光度計 (島津製作所、UV-2550) を用いて測定した。比較のため、構造のない同じ膜厚の銀薄膜に対しても同様の測定を行った。反射率の測定には反射アタッチメント (島津製作所、206-14046) を用いた。入射角は 5° である。参照鏡として測定域全体で反射率 100% の誘電体多層膜反射鏡 (Semrock、Max MirrorTM MMI-311-A) を用いた。プラズモニック電極および銀薄膜の消衰率は測定した透過率と反射率から計算によって求めた。透過率、反射率および消衰率をそれぞれ T 、 R および E とし、次式を用いて消衰率を算出した。

$$E = 1 - (T + R) \quad (4.1)$$

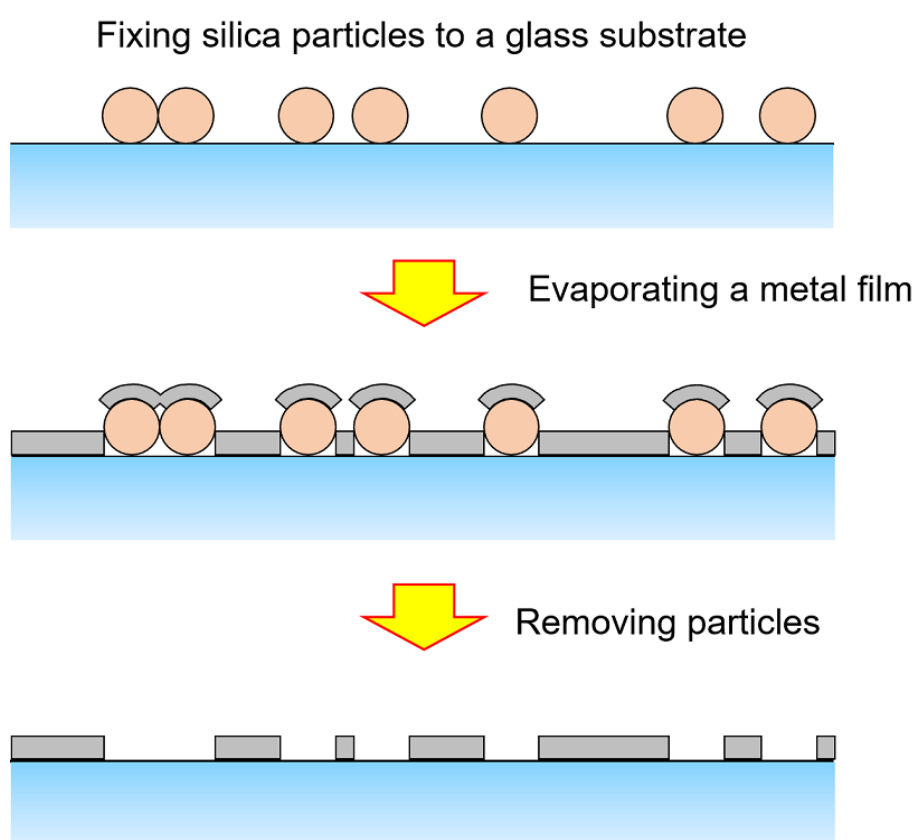


図 4.3: プラズモニック電極の作製工程。

4.3.2 測定結果

測定した膜厚 10–40 nm のプラズモニック電極と銀薄膜の透過率、反射率および消衰率をそれぞれ図 4.4 および図 4.5 に示す。さらにこれらの結果から抽出した波長 500 nm におけるプラズモニック電極と銀薄膜の透過率、反射率および消衰率の膜厚依存性を図 4.6 に示す。

プラズモニック電極と銀薄膜の両方において、膜厚が厚くなるにつれて反射率が増大し、透過率は減少した。一方で消衰率に関しては、銀薄膜では膜厚が厚くなるにつれて消衰率が減少するのに対し、プラズモニック電極では膜厚 10–40 nm の範囲では膜厚が厚くなるにつれて消衰率は増大した。開孔構造によってプラズモニック電極の透過率は同じ膜厚の銀薄膜よりも高くなることがわかる。銀薄膜の透過率、反射率および消衰率は膜厚 10–40 nm の範囲では膜厚に対してほぼ線形にふるまうが、プラズモニック電極の消衰率は 10–20 nm のところで最も傾きが大きく、膜厚が厚くなるにつれて飽和した。

4.4 プラズモニック電極の電気的特性

金属は薄膜にすることで透過率を高めることができるが、一方で抵抗値が増大する。特に極薄 (< 10 nm) の膜厚においては、自由電子の結晶境界や基板との境界における散乱により急激に抵抗が増加する。さらにプラズモニック電極のように金属にスリットや開孔などの構造を与えることでも抵抗は増加する。これらの抵抗値の増大は太陽電池の性能に悪影響を与えるため、プラズモニック電極を太陽電池の入射側電極として用いるにあたっては電極の光学的な特性だけでなく、電気的特性も調査する必要がある。

ITO 薄膜や今回作製したプラズモニック電極のような薄膜の抵抗を評価する量として、一般的にシート抵抗が用いられる。シート抵抗とはある一定の膜厚を有する物質の抵抗率を指し、その次元は抵抗と同じ Ω であるが、混同を避けるために $\Omega/\square$ が用いられている。一般的に有機太陽電池の電極としては、ITO 程度のシート抵抗 ($10 \Omega/\square$) が必要とされている。そこで本節ではプラズモニック電極と銀薄膜のシート抵抗の膜厚依存性を測定した。

4.4.1 測定方法

本研究では 4 探針法によって電極のシート抵抗を測定した。4 探針法とは直線上に等間隔に並んだ 4 本の探針を試料に押し付け、外側の 2 本の探針の間に電流 I を流し、内側の 2 本の探針の間の電圧 V を測定することで抵抗値 $R=V/I$ を得る方法である。このとき、シート

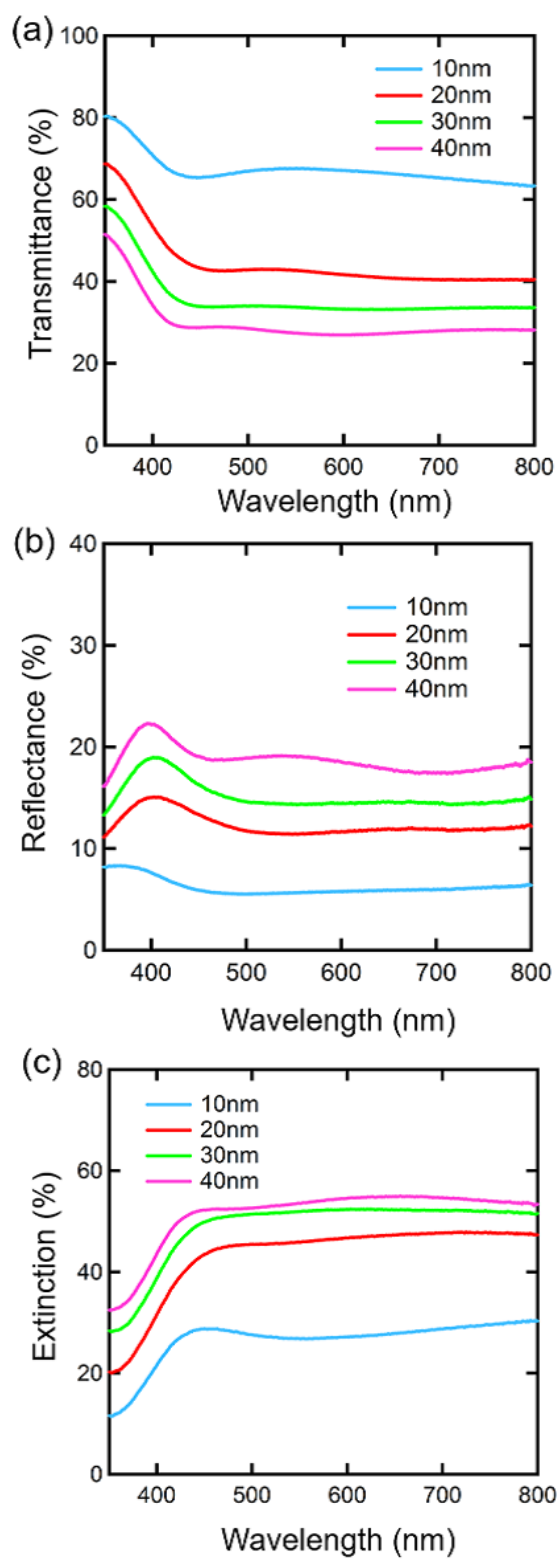


図 4.4: 膜厚 10、20、30、および 40 nm のプラズモニック電極の (a) 透過、(b) 反射および (c) 消衰スペクトル。

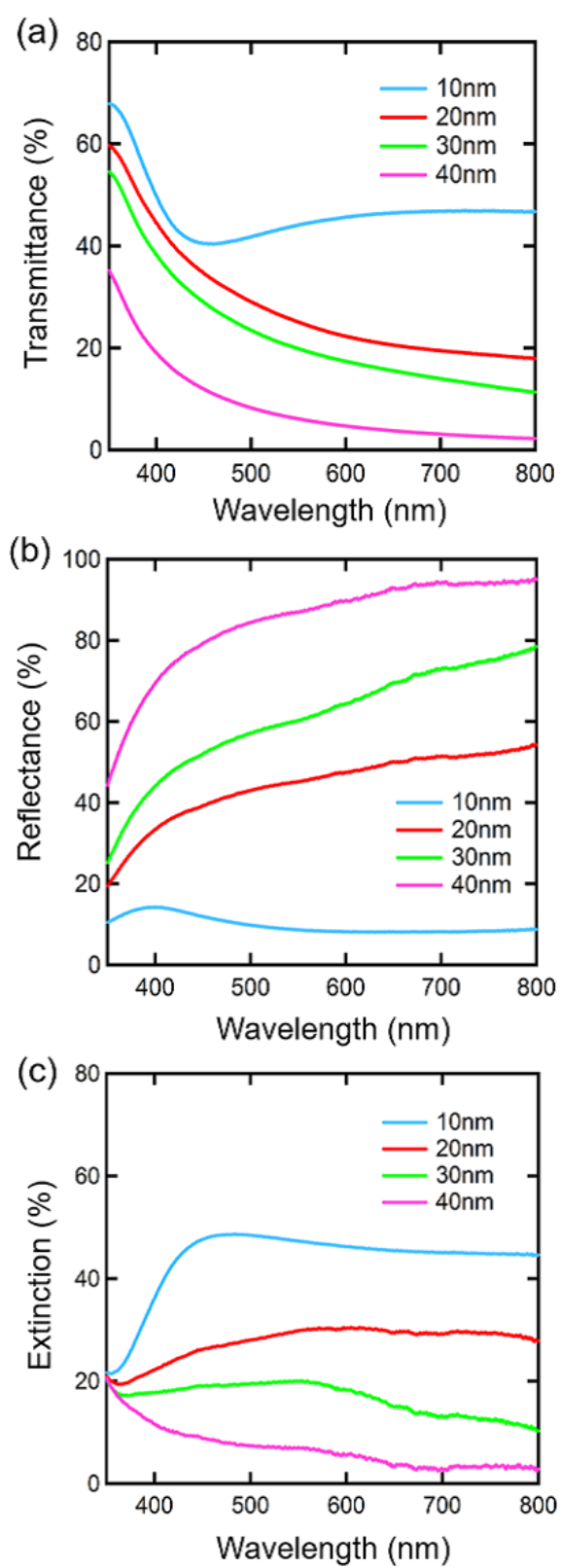


図 4.5: 膜厚 10、20、30、および 40 nm の銀薄膜の (a) 透過、(b) 反射および (c) 消衰スペクトル。

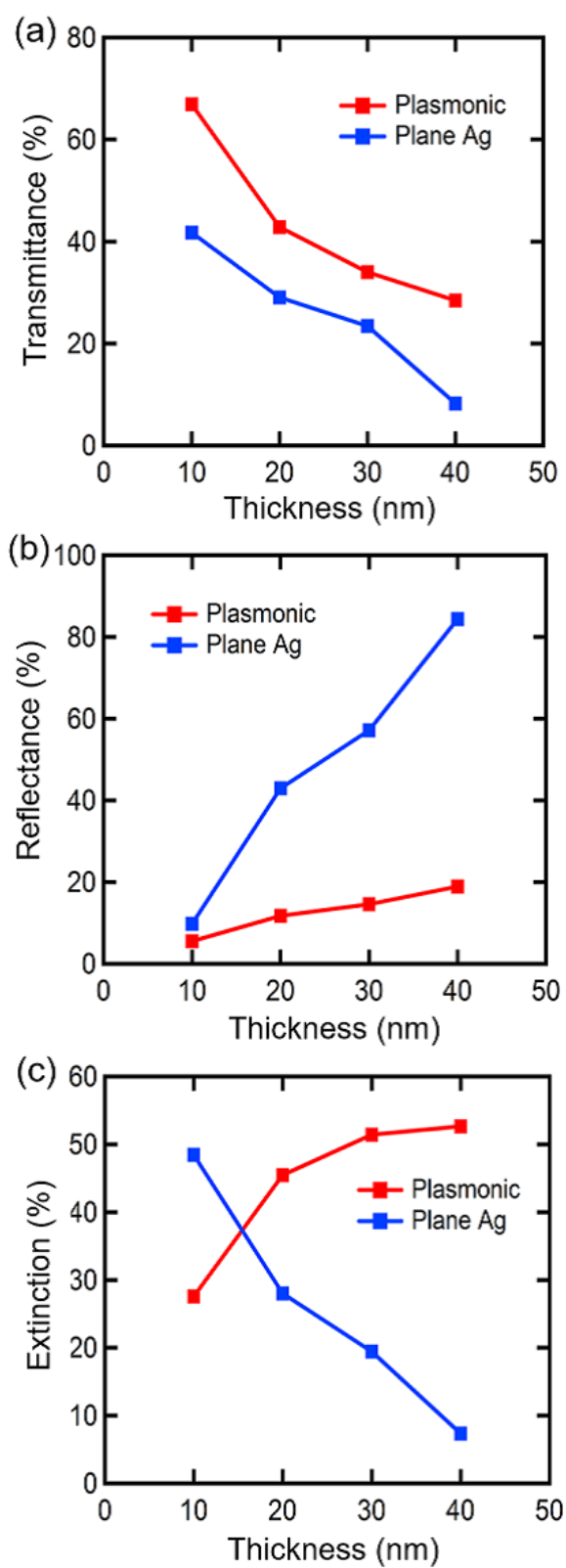


図 4.6: 波長 500 nm におけるプラズモニック電極と銀薄膜の (a) 透過率、(b) 反射率および (c) 消衰率の膜厚依存性。

抵抗 R_s は次式で与えられる。

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} R \quad (4.2)$$

$\pi/\ln 2 \sim 4.53$ を補正係数という。しかしこの方法によって得られるシート抵抗値は、本来測定針の間隔に比べて十分に広い面積の電極に対して正確な値となる [83]。実際の試料ではその面積が有限なため、探針から広がった電界が試料の端から先に無限に広がっていくことができない。このとき試料の端で反射された電界と探針から広がった電界の和を測定することになり、抵抗値は高く表示される。つまり針の間隔に比べて試料が小さい場合は、それに応じて補正係数を小さくする必要がある。

シート抵抗測定における 4 探針ケーブルはアステラテック社製の SR4-J を使い、マルチメーターには ADCMT 社製のデジタル・マルチメータ 7461P を用いた。このケーブルを用いて測定された抵抗値に 4.53 を掛けた値の妥当性を調べる必要がある。そこで有機太陽電池の作製に用いる ITO 付きガラス基板 (EHC Global、M0846、10 $\Omega/\square$) の面積を変えながら抵抗値を測定することによって、得られる ITO 電極のシート抵抗値の電極面積依存性を調べた。まず、25.5×38 mm² の ITO 電極のシート抵抗値を測定し、その基板の 38 mm の辺が半分になるように基板を切断した。このとき、基板カッターとしてアステラテック社製のファインガラスカッター EG-200 を用いた。切断した基板のシート抵抗を測定し、再び先ほど切断した辺をさらに半分に切断し、シート抵抗を測定した。これらの測定値に補正係数 4.53 をかけ、切断した方の辺の長さ 25.5 mm をかけた電極面積の関係を示したものを図 4.7 に示す。表 4.2 に ITO 電極のサイズと補正係数 4.53 を用いて得られたシート抵抗値を示す。

表 4.2: 補正係数 4.53 を用いて得られた ITO 電極のシート抵抗値の基板サイズ依存性。

基板サイズ	シート抵抗 ($\Omega/\square$)
1/1	12.2 ± 0.107
1/2	14.6 ± 0.291
1/4	25.6 ± 2.02

実験結果から、電極の面積が小さくなるにつれて得られるシート抵抗値が増大していることがわかる。ITO 電極のシート抵抗値を 10 $\Omega/\square$ としたとき、1/1 サイズでは 22% 増大しており、1/4 サイズでは 156% も増大していた。現在、金属薄膜を成膜できる最大の面積は 25.4×24.5 mm² なので、電極面積は 622.3 mm² であり、最も面積の近い 1/2 サイズの実験結果から、シート抵抗値は実際の値よりも約 40% 増大して算出されると推測できる。これら

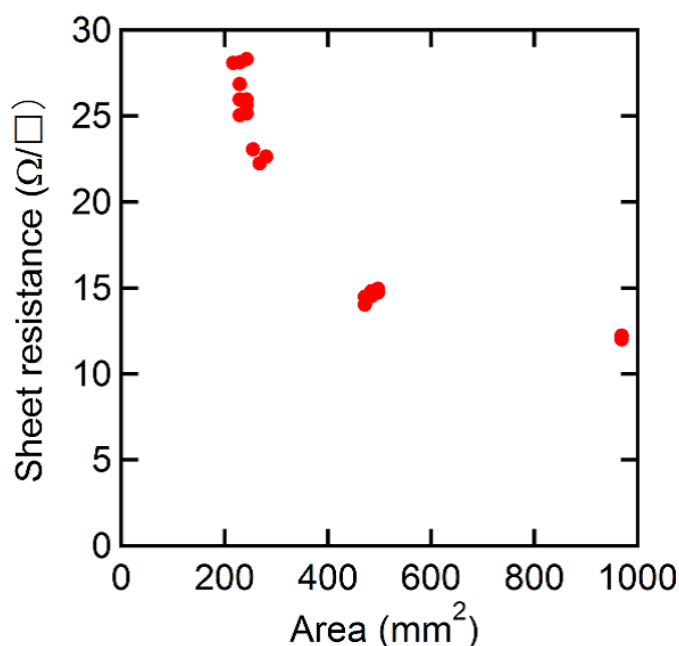


図 4.7: 補正係数 = 4.53 を用いた ITO 電極のシート抵抗測定値の電極面積依存性。

の結果から 4 探針法を用いて今回作製したプラズモニック電極と平坦な銀薄膜のシート抵抗を求めるためには、電極の形状や探針の位置を正確に取り込んで計算された補正係数を用いることが必要であると結論した。

電極試料の形状ごとの補正係数を求めるため、JIS7194 におけるシート抵抗の補正係数 (RCF) を求める式 (4.3) から式 (4.6) を用いて計算を行った [84]。図 4.8 にシート抵抗の測定の様式図を示す。 a および b はそれぞれ x 軸および y 軸に平行な試料の辺の長さであり、 t はその膜厚である。探針 A、B、C および D を試料に押し当て、探針 A から D に電流 I を流したときの探針 B と C の間の電圧を測定している。式 (4.3) 中の x および y はそれぞれ探針の x 座標と y 座標を表しており、添え字の A、B、C および D はそれぞれ探針 A、B、C および D に対応している。

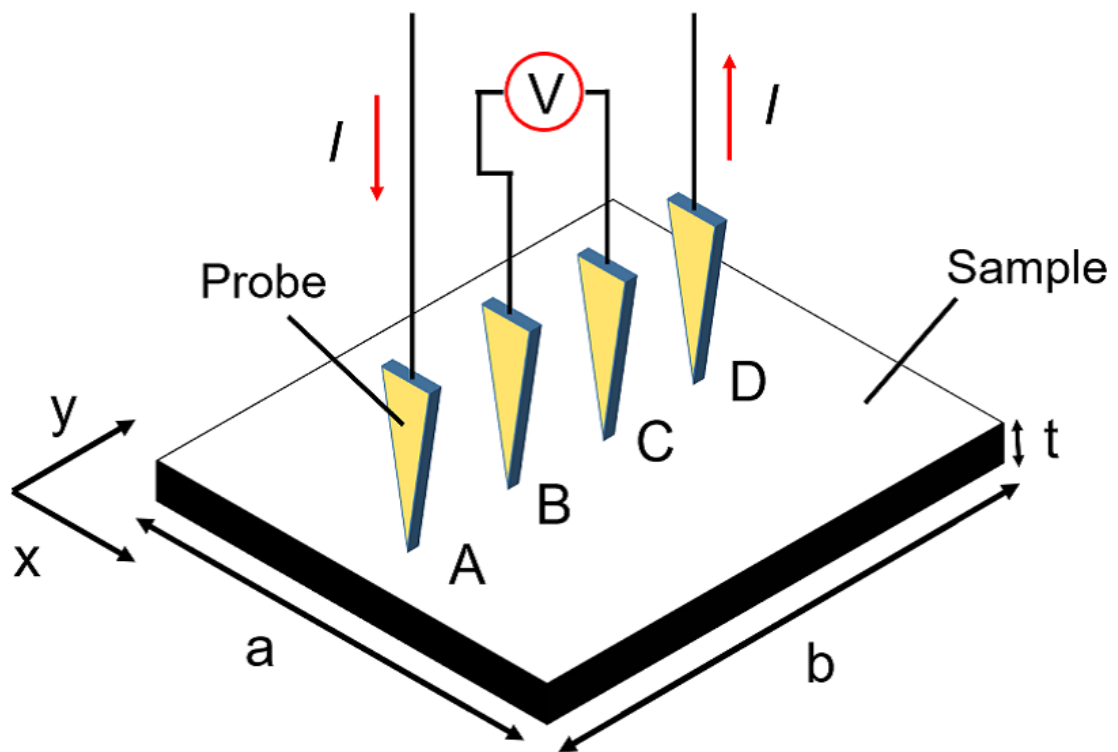


図 4.8: 4 探針法によるシート抵抗の測定の模式図。

$$\begin{aligned}
\text{RCF}^{-1} = & \frac{y_B - y_C}{a} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2}{a\xi \sinh(b\xi)} \\
& \times \left\{ \cos(\xi x_B) \cosh \left[\xi \left(y_B + \frac{b}{2} \right) \right] - \cos(\xi x_C) \cosh \left[\xi \left(y_C + \frac{b}{2} \right) \right] \right. \\
& \quad \times \cos(\xi x_A) \cosh \left[\xi \left(y_A - \frac{b}{2} \right) \right] \\
& \quad - \cos(\xi x_B) \cosh \left[\xi \left(y_B - \frac{b}{2} \right) \right] - \cos(\xi x_C) \cosh \left[\xi \left(y_C - \frac{b}{2} \right) \right] \\
& \quad \left. \times \cos(\xi x_D) \cosh \left[\xi \left(y_D + \frac{b}{2} \right) \right] \right\} \\
& + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{a\eta \sinh(b\eta)} \\
& \times \left\{ \cosh \left[\eta \left(y_B + \frac{b}{2} \right) \right] - \cosh \left[\eta \left(y_C + \frac{b}{2} \right) \right] \right. \\
& \quad \times \cosh \left[\eta \left(y_A - \frac{b}{2} \right) \right] \\
& \quad - \cosh \left[\eta \left(y_B - \frac{b}{2} \right) \right] - \cosh \left[\eta \left(y_C - \frac{b}{2} \right) \right] \\
& \quad \left. \times \cosh \left[\eta \left(y_D + \frac{b}{2} \right) \right] \right\} \\
& + \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{a\zeta \sinh(b\zeta)} \\
& \times \left\{ \cos(\xi x_B) \cosh \left[\zeta \left(y_B + \frac{b}{2} \right) \right] - \cos(\xi x_C) \cosh \left[\zeta \left(y_C + \frac{b}{2} \right) \right] \right. \\
& \quad \times \cos(\xi x_A) \cosh \left[\zeta \left(y_A - \frac{b}{2} \right) \right] \\
& \quad - \cos(\xi x_B) \cosh \left[\zeta \left(y_B - \frac{b}{2} \right) \right] - \cos(\xi x_C) \cosh \left[\zeta \left(y_C - \frac{b}{2} \right) \right] \\
& \quad \left. \times \cos(\xi x_D) \cosh \left[\zeta \left(y_D + \frac{b}{2} \right) \right] \right\} \quad (4.3)
\end{aligned}$$

$$\xi = \frac{m\pi}{a} (m : \text{整数}) \quad (4.4)$$

$$\eta = \frac{n\pi}{t} (n : \text{整数}) \quad (4.5)$$

$$\zeta = (\xi^2 + \eta^2)^{\frac{1}{2}} \quad (4.6)$$

式 (4.3) を用いて ITO 電極の 1/1、1/2 および 1/4 サイズの導電体薄膜の補正係数 RCF を求めた結果を表 4.3 に示す。

表 4.3: 1/1、1/2 および 1/4 サイズの導電体薄膜の補正係数。

基板サイズ (タテ × ヨコ mm ²)	補正係数
1/1 (25.5 × 38mm ²)	3.84
1/2 (25.5 × 19mm ²)	3.12
1/4 (25.5 × 9.5mm ²)	1.86

算出した補正係数を用いて、測定した ITO 電極の抵抗値からシート抵抗を求めた結果を図 4.9 および表 4.4 に示す。1/1、1/2 および 1/4 のいずれのサイズにおいても 10 Ω/□ に極めて近い値が算出された。基板を切断するにあたって多少電極の大きさに差異が生じるにもかかわらず、同じ補正係数を適用したため、基板サイズ 1/4 では誤差が大きくなった。1/1 および 1/2 サイズの電極では 10 Ω/□ との差が 1-3% 程度であった。

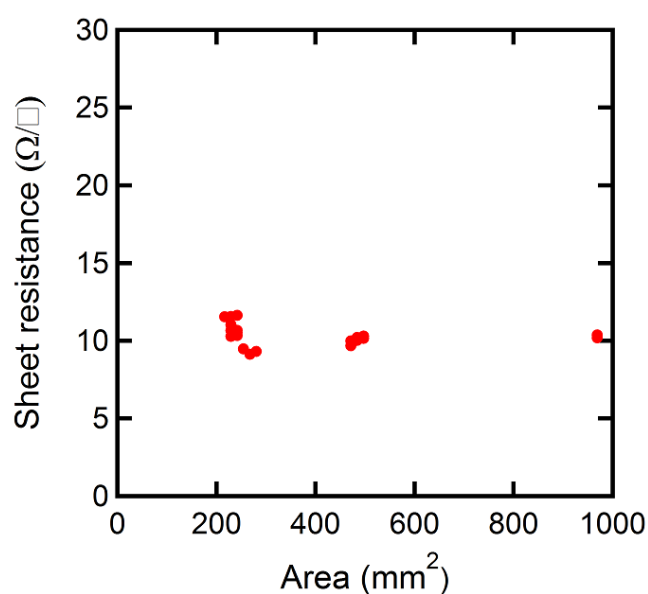


図 4.9: 計算した補正係数を用いて求めた ITO 電極のシート抵抗の電極面積依存性。

表 4.4: 計算した補正係数を用いて得られた ITO 基板のシート抵抗の基板サイズ依存性。

基板サイズ	シート抵抗 ($\Omega/\square$)
1/1	10.3 ± 0.0905
1/2	10.1 ± 0.200
1/4	10.5 ± 0.827

4.4.2 測定結果

電極の形状と探針の位置を正確に考慮した式を用いてプラズモニック電極と銀薄膜 ($25.4 \times 24.5 \text{ mm}^2$) の補正係数を求めたところ、補正係数 $\text{RCF}=3.49$ が得られた。膜厚 10、20、30 および 40 nm のプラズモニック電極と銀薄膜の抵抗を 4 探針法によって測定し、補正係数 3.49 をかけてそれぞれのシート抵抗を算出した。その結果を図 4.10 と表 4.5 に示す。比較のために、1/1 サイズの ITO 電極のシート抵抗 ($10.3 \Omega/\square$) も示した。

図 4.10 のシート抵抗の測定結果より、開孔構造のためにプラズモニック電極のシート抵抗は同じ膜厚の銀薄膜よりも高く、膜厚 30 および 40 nm においては銀薄膜の約 10 倍のシート抵抗値を示した。膜厚 10 nm においては金属表面や結晶境界における自由電子の散乱によって、プラズモニック電極と銀薄膜ともに急激にシート抵抗が増大している。40 nm の膜厚のプラズモニック電極のシート抵抗値 ($7.51 \Omega/\square$) は ITO のシート抵抗値 ($10.3 \Omega/\square$) よりも小さく、20 および 30 nm の膜厚では ITO のシート抵抗値のおよそ 2 倍および 1.5 倍となった。

表 4.5: プラズモニック電極と銀薄膜のシート抵抗の膜厚依存性。

電極	膜厚 (nm)	シート抵抗 ($\Omega/\square$)
プラズモニック電極	10	71.3 ± 1.40
	20	19.9 ± 2.45
	30	14.8 ± 2.85
	40	7.51 ± 0.524
銀薄膜	10	46.2 ± 17.4
	20	4.39 ± 0.400
	30	1.39 ± 0.174
	40	0.722 ± 0.0659

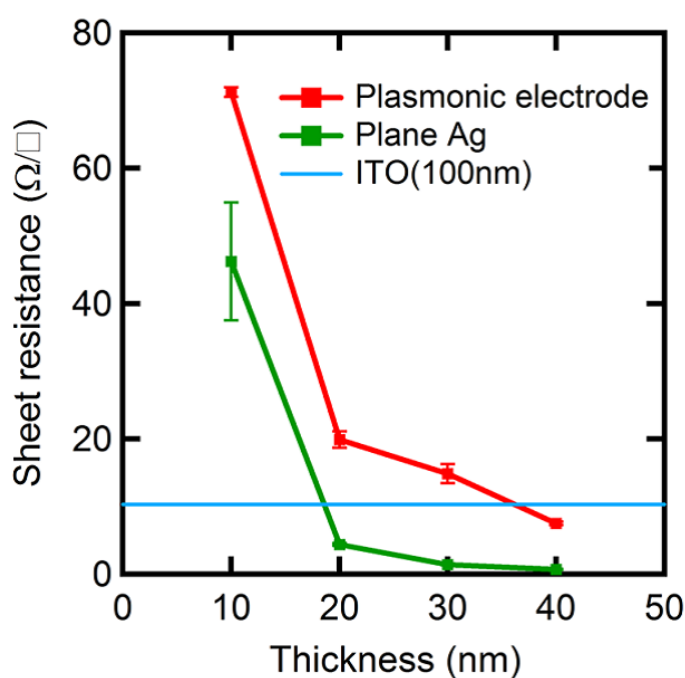


図 4.10: プラズモニック電極と銀薄膜のシート抵抗の膜厚依存性。比較として ITO 電極のシート抵抗も示す。

4.5 まとめ

測定結果から、プラズモニック電極の光学特性および電気的特性は膜厚 20–40 nm においてほぼ線形的なトレードオフの関係にあることがわかった。プラズモニック電極を太陽電池の入射側電極として用いるために、透過率および消衰率が高く、反射率が低いことが求められる。膜厚が厚くなることで透過率が低下し、反射率が増加することは問題だが、消衰率が高くなるので表面プラズモンによる活性層における光吸収増強の効果が顕著に表れると考えられる。それに加え、電気的な特性であるシート抵抗値を ITO 電極のそれに近い値にすることが必要である。そこで本研究では膜厚 30–40 nm のプラズモニック電極を用いてプラズモニック太陽電池を作製し、その測定値を ITO 電極を用いた太陽電池のそれと比較する。これらの測定結果とさらに詳細なプラズモニック電極の膜厚の決定は次章に記す。

第5章 プラズモニック太陽電池の作製と評価

本章では前章にて提案したプラズモニック電極をITO電極と置き換えた有機太陽電池について述べる。実験では実際にプラズモニック電極を入射側電極として用いた有機太陽電池を作製し、I-V特性の測定を行った。その際従来の入射側電極であるITOを用いた有機太陽電池も同時に作製し、測定結果の比較を行った。また外部量子効率の測定も行い、光学的な解析による表面プラズモンの発電への寄与を見積もった。

なお本章に示す結果は以下の論文において報告している。Kentaro Takatori, Takayuki Nishino, Takayuki Okamoto, Hiroyuki Takei, Koji Ishibashi, and Ruggero Micheletto, “Indium-free organic thin-film solar cells using a plasmonic electrode,” *J. Phys. D* **49**, 185106 (2016). DOI: 10.1088/0022-3727/49/18/185106.

5.1 プラズモニック太陽電池

5.1.1 有機太陽電池の歴史

近年、世界全体において温室効果ガスなどによる地球温暖化などの環境問題や石油資源枯渇によるエネルギーの問題が深刻化している中で、新しいクリーンな再生可能エネルギーが注目されている。しかし、いまだ火力や原子力などの再生可能エネルギー以外への依存が強く、自然エネルギーの活用があまり進んでいないのが実状である。再生可能エネルギー利用のひとつである太陽電池は制限のない再生可能資源である太陽光のエネルギーを利用し、二酸化炭素を排出せず、長期間における維持コストも安い発電方法として期待されている。図 5.1 は各種太陽電池の変換効率の推移のグラフである [85]。現在住宅などに搭載されている比較的変換効率の高い太陽電池はシリコンを用いたもので、その変換効率は 20 数%ほどである。しかしこの種の太陽電池は製造コストが高く、現在は普及の促進には政府からの補助金が不可欠となっている。

そこで現在、簡易な作製工程と低コストという特徴を持つ、有機太陽電池が研究対象として注目されている [86–88]。有機太陽電池は有機材料のドナー性分子とアクセプタ性分子の

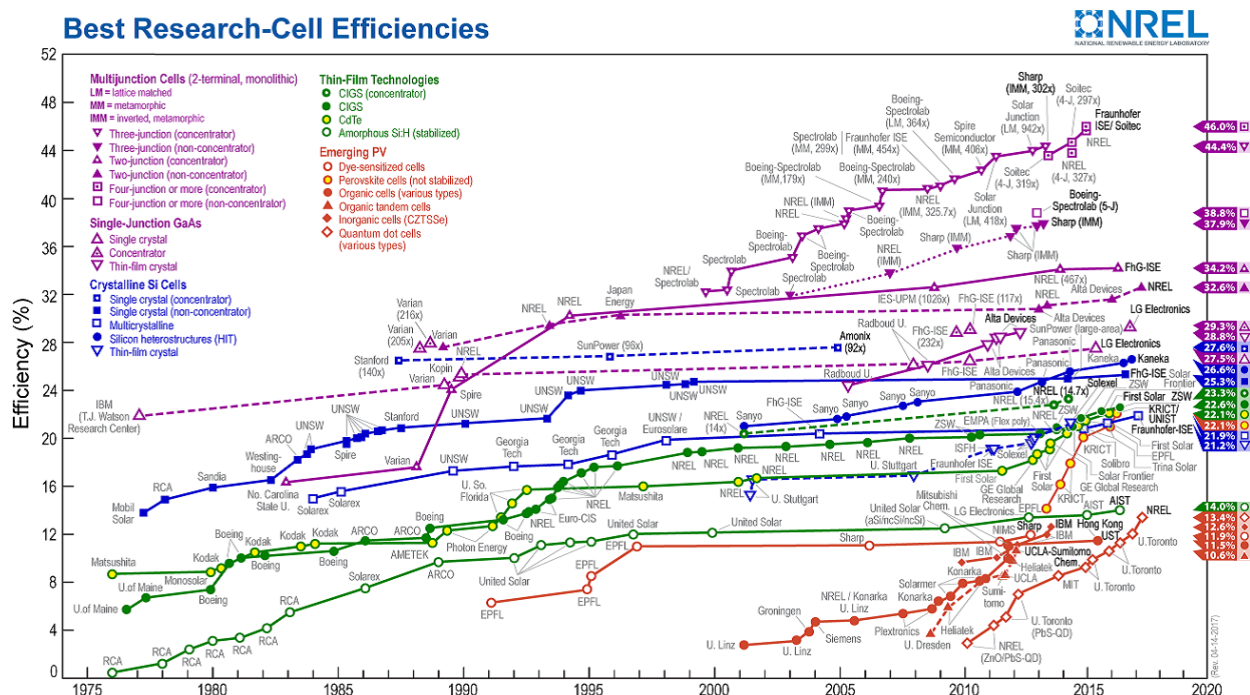


図 5.1: 種々の太陽電池の変換効率の推移 [85]。

間での光誘起電荷移動により発電する。低温プロセスで製造できる塗布型有機太陽電池は、フレキシブルな基板上に作製可能であり、軽量であるという利点もある [89]。さらに使用できる有機材料も多様であるため、光の吸収波長を調整して色彩豊かな太陽電池を開発することも可能である [90]。しかし光電変換効率が低く、劣化しやすいなどの欠点もある [91]。

最初に提案された有機太陽電池は1層の有機膜と金属電極を用いたショットキー型であり、この構造を図 5.2(a) に示す。このときの変換効率は1%にも満たなかった [92]。図 5.2(b) に1986年にTangにより報告されたp型とn型の有機半導体を接合したヘテロ接合型の有機太陽電池の構造を示す。変換効率は大きく向上して1%台に達した [93]。有機半導体中で励起子が伝播できる距離(拡散長)は数nm~10数nmであることが知られている [94, 95]。平坦な界面を有するp-nヘテロ接合では、その界面から拡散長よりも離れた点で生成された励起子はこの電荷分離界面に到達することができずに発電に寄与しない。よってp-nヘテロ接合における有機活性層の膜厚の最適値は励起子の拡散長の2倍程度である。これは無機の太陽電池の膜厚に比べるとかなり薄く、そのため入射した太陽光は十分に活性層に吸収されない。このことが変換効率の向上を制限していた。この問題を解決する方法として1991年に平本らはp型とn型の有機半導体の間に、両者を共蒸着した層を取り入れたバルクヘテロ接合を提案した [96]。図 5.2(c) にバルクヘテロ型太陽電池の構造を示す。バルクヘテロ接合型を用いることでヘテロ接合に比べて広い電荷分離界面を作ることが可能になる。これによ

て平坦なヘテロ接合に比べて活性層の膜厚を厚くすることができ、光吸収の増大によって発電を大きく増強することができるようになった。理想的には p 型半導体と n 型半導体が 10 数 nm 程度で互い違いとなった構造が最も効率よく励起子を電荷分離界面に到達させることができると考えられている。2002 年、Brabec らが poly(3-hexylthiophene): [6, 6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester(P3HT:PCBM) を活性層に用いて 2.8%の変換効率が達成できたことを報告した [97]。P3HT:PCBM を用いて作製した素子はポストトリートメントによってエネルギー変換効率が大きく変わり、さまざまな温度や時間でのアニールによる変換効率向上の結果が報告された [98–100]。現在では P3HT:PCBM は有機太陽電池の標準材料となっている。現在報告されている有機太陽電池の変換効率は、高いもので 10%強である。

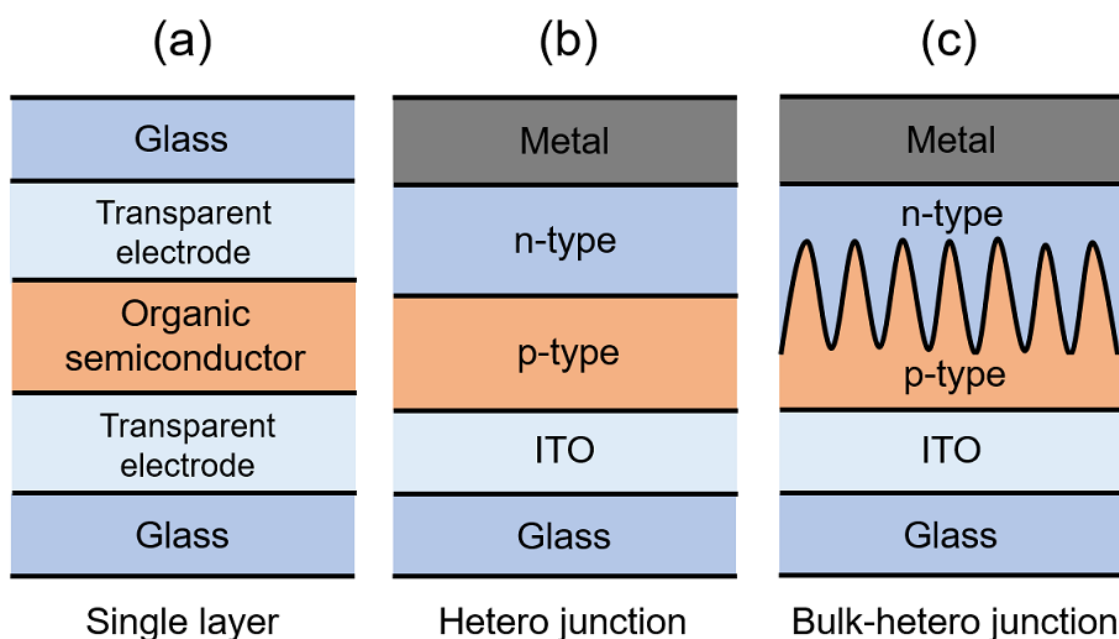


図 5.2: (a)1 層の有機層を用いた有機太陽電池の構造。(b)p-n ヘテロ接合型の有機太陽電池の構造。(c) バルクヘテロ接合型の有機太陽電池の理想的な構造。

5.1.2 有機太陽電池の動作原理

一般的な有機太陽電池の発電原理を説明する。有機太陽電池においては、無機太陽電池と同様に p 型有機半導体と n 型有機半導体を堆積した p-n 接合を有している。p-n 接合型有機太陽電池の動作原理の模式図を図 5.3 に示す。有機太陽電池に用いられる半導体材料として、可視域で吸収係数の高い p 型半導体が多く開発されている。まず p 型半導体が光を吸収して励起され、電子と正孔がクーロン力で弱く結合した励起子が生成される。有機半導体の 1 分

子が光を吸収して励起されたとき、最高被占分子軌道 (HOMO) にある電子の1つが最低空分子軌道 (LUMO) に上がり、LUMO にある電子と HOMO にできた正孔が対になった励起子となる。この励起子が拡散して p-n 接合界面に達すると p 型有機半導体から n 型有機半導体に電子が移動することで励起子が解裂して電子と正孔に電荷が分離する。分離した電荷が p 型半導体および n 型半導体層を拡散して正孔が正極に、電子が負極に達することにより、外部回路に電流が流れる。有機半導体中での励起子の拡散長は数 nm~10 数 nm と短いため、p-n 接合界面の極近傍の領域で生成された励起子のみがキャリア生成に寄与する [101]。この点が、空乏層での電界でキャリアを分離し、キャリア拡散長も長い無機太陽電池と大きく異なる。

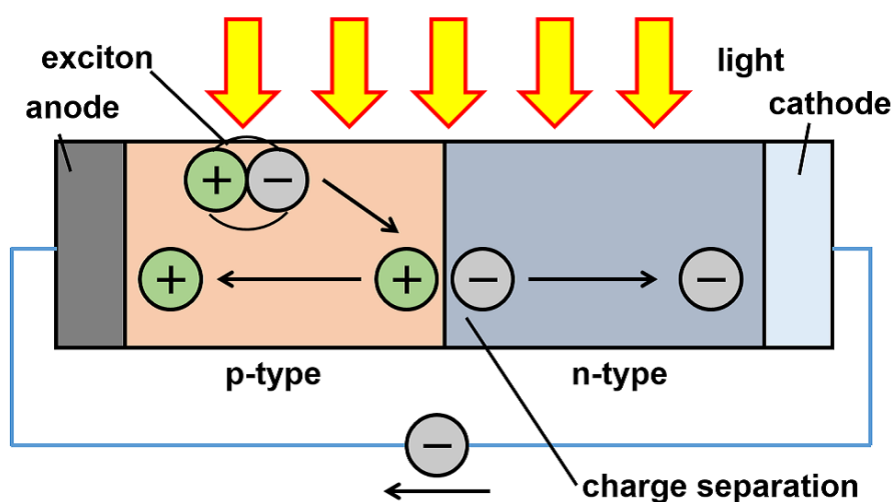


図 5.3: 有機太陽電池の発電原理。

有機太陽電池の活性層がシリコンと比べて薄膜にならざるを得ない理由を説明する。電気伝導に関して絶縁体と導体の間に位置するシリコンやゲルマニウムなどの無機半導体は、 $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 程度の電気伝導度を持つ。一方で有機半導体の伝導度は無機半導体の値よりも低い $10^{-9} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 程度である [101]。この伝導度の低さゆえに厚膜では抵抗が非常に大きくなり、デバイスとして機能しない。そのため有機半導体を使った太陽電池では、無機と比べて半導体層を薄膜にしなければならない。

5.1.3 ITO を用いた有機太陽電池

本研究では広帯域光吸収を呈する電極を太陽電池に導入するが、その基礎となる構造として ITO を用いた有機太陽電池を採用する。ITO を用いた有機太陽電池の構造は ITO を正極として用いるものと負極として用いるものに分けられ、特に負極として用いるものは逆型有

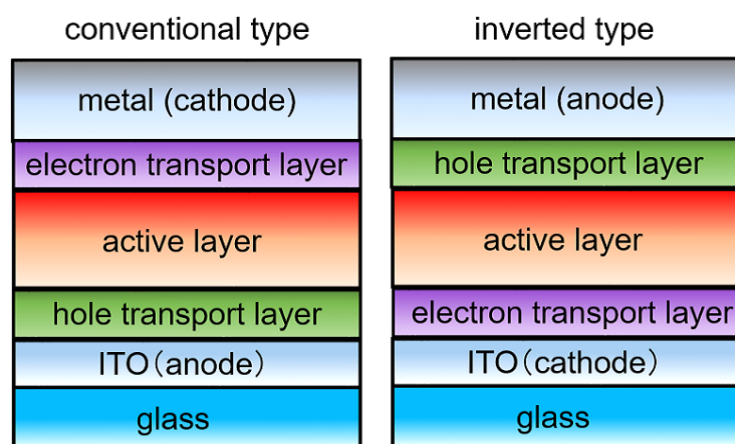


図 5.4: ITO を正極として用いた従来型有機太陽電池と ITO を負極として用いた逆型有機太陽電池の構造。

機太陽電池と呼ばれている。それぞれの構造を図 5.4 に示す。従来型と逆型の共通点としては正孔輸送層、有機活性層および電子輸送層に同様の材料を用いることが挙げられる。従来型有機太陽電池の特徴は ITO に正孔輸送層を隣接させ、ITO が正極となるような層構造をとることである。一方で逆型太陽電池は ITO と電子輸送層を隣接させ、ITO が負極となるような層構造をとる。通常金属と有機半導体が接触するとその界面に電気二重層が形成され、多くの場合で有機材料が正で金属が負となる。したがって電気は有機層から金属へ流れやすい。そのため金属を陰極とする従来型の構造のほうが理に適っている [101]。しかし従来型の負極として多く用いられているアルミニウムやカルシウムなどは大気中で酸化しやすく、電極としての耐久性に乏しいという面もある。ITO を用いた有機太陽電池の特長は正極に金や銀などの腐食性の低い金属を用いることができるので、従来型に比べて高い耐久性を持ち、大気中でも安定な動作を得られるという点である。逆型太陽電池は従来型に比べて変換効率が低いことが欠点とされているが、従来型と逆型太陽電池の性能に関する優位性についてはまだあまりわかっておらず、特定の電子輸送層によって銀などの金属電極を用いた逆型太陽電池の変換効率が従来型よりも高くなるという報告もされている [102]。

5.1.4 プラズモニック太陽電池の構造

図 5.5 に本研究で作製したプラズモニック電極を入射側電極として用いた太陽電池 (以降プラズモニック太陽電池と呼ぶ) の構造を示す。比較のために、従来の ITO を入射側電極とした有機太陽電池の構造も示す。これらの太陽電池は逆型の有機太陽電池となっており、電子輸送層に TiO_2 、有機活性層に P3HT:PCBM、正孔輸送層に poly (3, 4-ethylenedioxythiophene):

poly (styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) または MoO_3 および正極には銀を用いた。有機活性層はバルクヘテロ構造を成している。図 5.6 に P3HT、PCBM、PEDOT、および PSS の化学式を示す。それぞれの層の膜厚についてはのちに説明する。

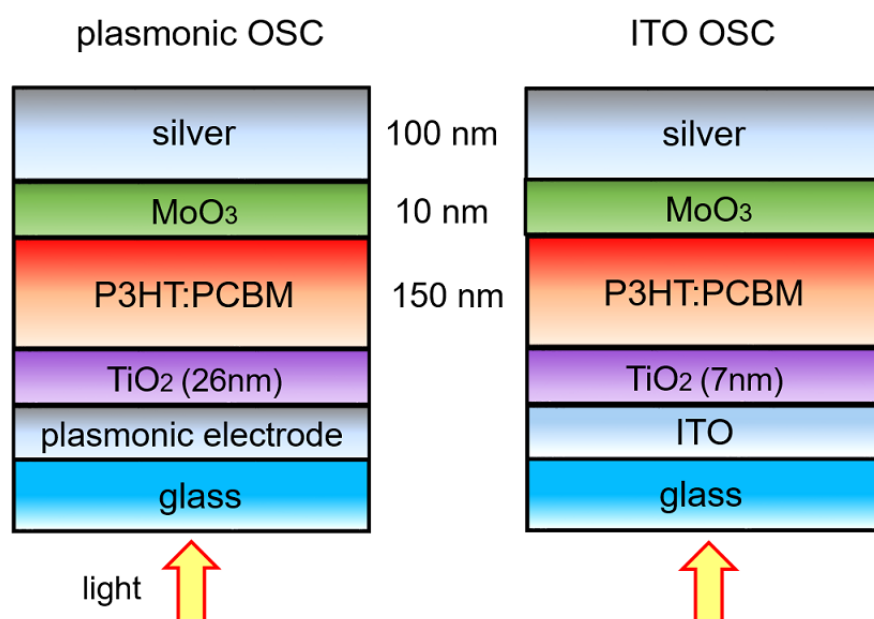


図 5.5: プラズモニック電極と ITO を入射側電極として用いた有機太陽電池の構造。

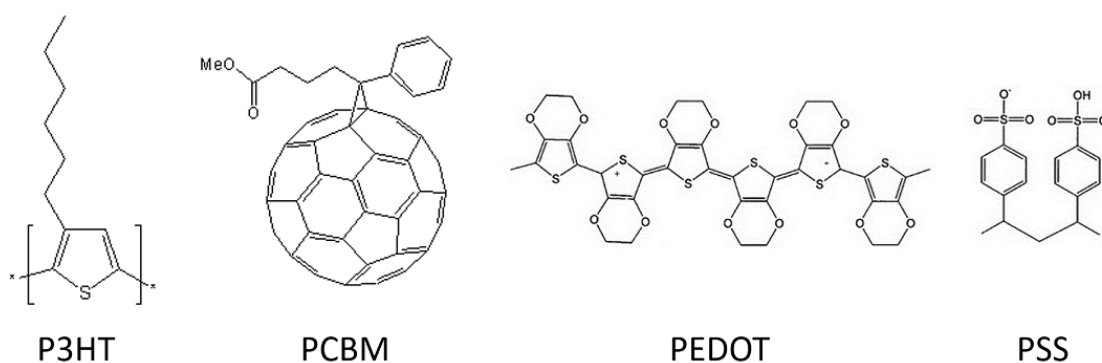


図 5.6: P3HT、PCBM、PEDOT、および PSS の化学式。

図 5.7 に本研究で作製した太陽電池のエネルギーダイアグラムを示し、光電変換メカニズムを説明する。主に p 型有機半導体である P3HT が入射光によって励起され、HOMO にあった電子が LUMO に上がる。電子はエネルギーダイアグラムの下方向に向かって障壁なく流れる。n 型有機半導体である PCBM の LUMO で電子を受け持つほうが安定するため、P3HT

の LUMO から PCBM の LUMO へ電子が移り、電荷分離状態となる。この状態で、P3HT の HOMO に正孔があるラジカルカチオンになっており、PCBM の LUMO にひとつの電子があるラジカルアニオンになっている。なお、このとき p 型有機半導体の HOMO と n 型有機半導体の LUMO の間の HOMO–LUMO のギャップが大きいほど有機太陽電池における開放電圧が上昇する。しかし、p 型有機半導体の LUMO と n 型有機半導体の LUMO レベルが近すぎると効率のよい電荷分離が起こりにくく、現在のところ 0.2~0.3 eV 程の差が必要とされている。本研究で用いた P3HT:PCBM では 1.2eV と十分な HOMO–LUMO ギャップを有している。正孔はエネルギーダイアグラムにおいて上方向に障壁なく流れ、P3HT から正孔輸送層を通じて正極板である銀に到達する。また、電子は PCBM から電子輸送層である TiO_2 を通って負極板である ITO に捕捉される。その結果、ITO 電極と銀電極を短絡すると電流が流れる。なおプラズモニック太陽電池においては ITO 電極が銀電極に置き換わるが、銀電極と ITO 電極の仕事関数はほとんど同じであるため、プラズモニック太陽電池と ITO を用いた太陽電池においてエネルギーダイアグラムに関する差異はほとんどないと考える。

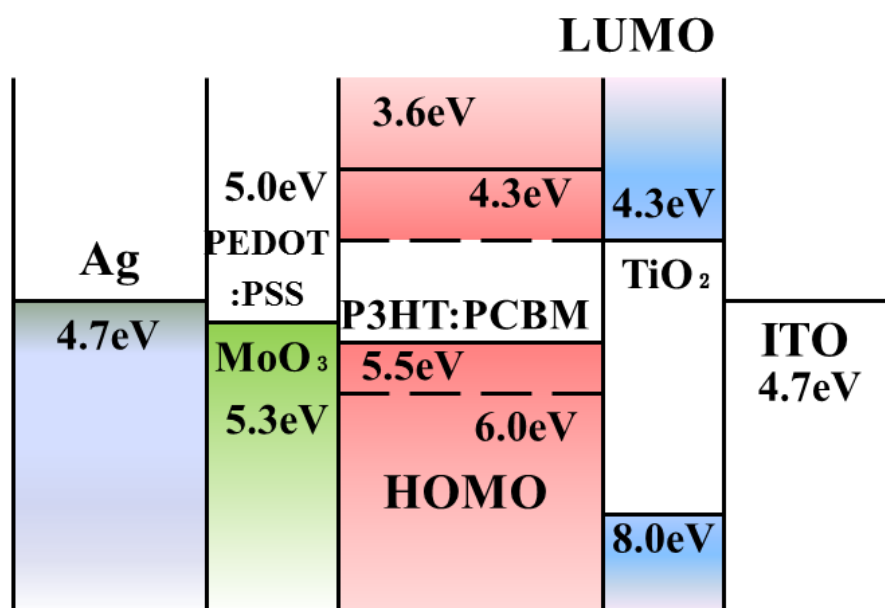


図 5.7: 作製した ITO を用いた有機太陽電池のエネルギーダイアグラム [103–105]。活性層における実線と破線はそれぞれ P3HT と PCBM に対応している。

ITO を入射光側の電極として用いた場合、ほとんどの光が ITO を透過し、活性層に吸収されながら伝搬する。そして反対側の厚い銀電極に反射され、また活性層に吸収されながら伝搬し、吸収されなかった光は ITO 側から太陽電池の外へ放出される。ITO は可視領域全体においてほぼ平坦な 85% 以上の透過率を有しており、入射したほとんどの光を透過して太

陽電池内に取り込むことができる。一方でプラズモニック電極の透過率はITOよりも低いが、プラズモニック電極では広帯域の入射光が表面プラズモンに変換され、活性層と金属に吸収される。

5.2 有機太陽電池の作製

ここでプラズモニック太陽電池およびITOを用いた有機太陽電池の作製方法を説明する。それぞれの太陽電池の層構造は5.1.4項に示したとおりであり、プラズモニック電極およびITO電極を負極としてその上に電子輸送層、活性層、正孔輸送層および銀正極を堆積した。2つの太陽電池の作製工程に関して、負極の作製や処理以外はすべて同じである。

5.2.1 ITO基板のエッチング

基板にはシート抵抗の測定に使用したITO付きガラス基板を用いた。この基板にはガラス基板全体にITOが成膜されているが、不要な部分のITOを除去するためにエッチングを行った。エッチングを含む有機太陽電池の作製工程を図5.8に示す。なおスパッタ以降の工程はプラズモニック太陽電池においても同じであるので、プラズモニック太陽電池においては図中のITO電極はプラズモニック電極に置き替える。まずエッチング後に残す部分をマスクするため、5 mm幅に切った耐酸性マスキングテープ(日東電工、エレップマスキングN-300)を基板に貼り付け、濃塩酸(和光純薬、~36%)と濃硝酸(和光純薬、~60%)を3:1に混合した溶液(王水)に浸け、10分間エッチングを行った。その後基板を溶液から取り出し、純水にてリンスを行った後、テープをはがした。

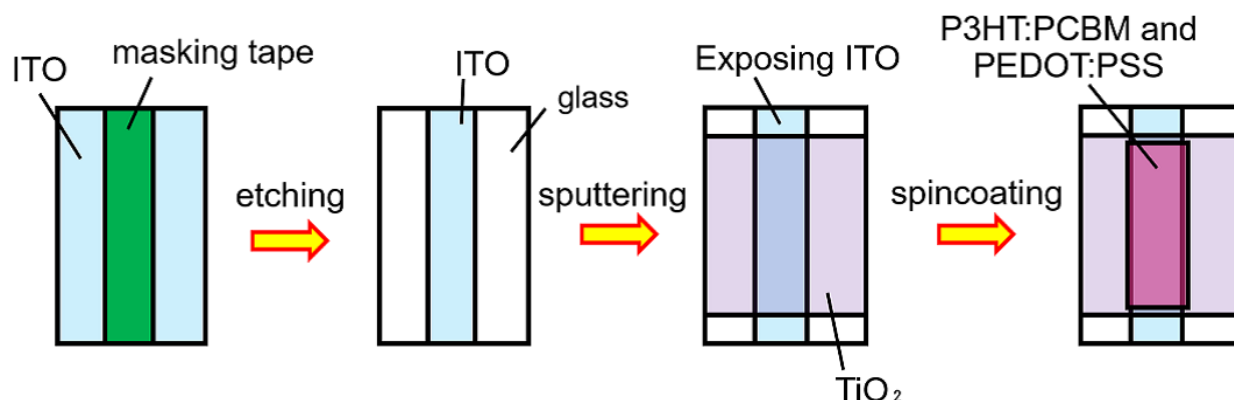


図 5.8: 有機太陽電池の作製工程。

5.2.2 ITO 基板の洗浄

家庭用中性洗剤をつけたスポンジで基板表面を軽く洗浄した。その後、超音波洗浄用中性洗剤（和光純薬工業、コンタミノン US）を約 1% に希釈した溶液中で 15 分間超音波洗浄を行い、純水での 15 分の超音波洗浄を 2 回行った。洗浄後の基板に窒素ガスを吹きつけ、十分に乾燥させた。プラズモニック電極の洗浄は行わなかった。

5.2.3 TiO_2 のスパッタリング

洗浄後の ITO 基板と作製したプラズモニック電極に TiO_2 をアルゴンイオンスパッタした。この際、測定時に配線をとるために電極の端の部分は露出させるようにマスクをしてスパッタを行った。スパッタ装置にはアルバック社製の RFP-1SH を用いた。 5.0×10^{-5} Torr 程度の真空状態にしたチャンバー内に Ar ガスを注入し 5.0×10^{-3} Torr に保った状態で、200 W の電力で放電しスパッタリングを行った。なお ITO とプラズモニック電極を負の電極として用いるため、 TiO_2 は基板全体にはスパッタリングせずに図 5.8 に示すように電極をある程度露出させておいた。 TiO_2 の膜厚はスパッタリング時間を変えることによって調整した。

5.2.4 P3HT:PCBM と PEDOT:PSS の塗布

有機活性層である P3HT:PCBM と正孔輸送層である PEDOT:PSS をこの順にスピンコーター（MIKASA、1H-D3）によって基板に塗布した。本研究では正孔輸送層として PEDOT:PSS もしくは MoO_3 を用いたので、 MoO_3 を正孔輸送層とする太陽電池を作製するときは PEDOT:PSS は塗布しておらず、逆もまたそうである。P3HT:PCBM は研究当初は混合液として調製されているキット（Sigma-Aldrich、PV1000 kit Organic photovoltaic ink system）を使用した。この溶液は *o*-ジクロロベンゼンを溶媒として P3HT と PCBM を質量比 2.2% で溶解したものである。途中から P3HT（Luminescence Technology）と PCBM（American Dye Source、99.5%）を購入し、溶媒に自ら混合して作製した溶液を用いた。このとき、1 mL の *o*-ジクロロベンゼン（和光純薬工業）に対し P3HT と PCBM を 15 mg ずつ混合した。

P3HT:PCBM は空気中で劣化するため一般的に活性層の塗布から最後の電極の蒸着までグローブボックスおよび真空中で行うのが理想ではあるが、本研究ではスピンコートは大気中で行った。劣化を軽減するため、P3HT:PCBM はあらかじめ少量を窒素雰囲気中で褐色のバイアル瓶に移し代えて用いた。このとき瓶に攪拌子を入れ、後に攪拌できるようにした。この溶液に不溶成分や凝集物が存在すると、成膜後に塗布欠陥ができてしまう。そのため P3HT:PCBM 溶液はホットプレート上で 100 °C で 3 日以上攪拌した。PEDOT:PSS は大

気中で扱っても問題ないが、溶解性に乏しいため本研究では保存時にも常に攪拌して使用した。PEDOT:PSS は最初は1~3日ほど攪拌しておいたほうがよい。

まず小分けした P3HT:PCBM をスターラー付のホットプレート (As One、DP-2S) で 70 °C に加熱しながら攪拌した。試料表面に窒素ガスを吹きつけた後、P3HT:PCBM を試料中心に3滴ほど滴下しスピンコートを行った。このときの溶液の温度は約 50 °C であった。この後、温度と時間の組み合わせを変えてアニールを行った。この条件に関しては後の実験結果の節で詳しく説明する。アニール時間も含めスピンコートを行ってから短くとも1時間は乾燥させた。P3HT:PCBM は疎水性であり、後にスピンコートする PEDOT:PSS は水分散液であるために、P3HT:PCBM が十分に乾燥していないと PEDOT:PSS をうまくスピンコートできないからである。P3HT:PCBM のスピンコートでは1回のスピンコートの中で2段階に回転数を変えており、1段階目が 500 rpm で5秒間、2段階目を表 5.1 に示す回転数で30秒間スピンコートを行った。2段階目の回転数を変えることによって膜厚を制御した。表 5.1 に AFM(Keyence、VN-8010) により測定した膜厚の測定結果を示す。

表 5.1: P3HT:PCBM のスピンコート条件と膜厚測定結果。

回転数 (rpm)	膜厚 (nm)
600	237 ± 0.00
800	181 ± 6.50
900	157 ± 6.50
1000	151 ± 1.08
1200	125 ± 0.410
1500	103 ± 2.50
2000	76.3 ± 2.80

PEDOT:PSS は 50 °C 以上に加熱すると変質し、スピンコートを行った際に凝集が生じる原因となる。そのため PEDOT:PSS 溶液の温度は室温とし、基板の温度が室温になっていることを確認してからスピンコートを行った。PEDOT:PSS のスピンコートは P3HT:PCBM と同じ方法で、2段階目の回転数を変えることによって膜厚を制御した。表 5.2 に膜厚の測定結果を示す。その後、ホットプレートによってアニールを行った。アニールは有機活性層中の有機半導体である P3HT と PCBM を相分離させ、5.1.1 節で示した理想的なバルクヘテロ構造に近づけることを目的としている。このとき、アニールの温度や時間が相分離に大きく影響を与える。この条件については実験結果および考察において述べる。アニールの後、不要な部分の P3HT:PCBM と PEDOT:PSS をアセトンやクロロホルムによって除去した。

表 5.2: PEDOT:PSS のスピncコート条件と膜厚測定結果。

回転数 (rpm)	膜厚 (nm)
1000	168 ± 7.39
2000	91.9 ± 4.80
3000	74.4 ± 8.08
4000	56.3 ± 4.15
5000	50.0 ± 0.00
6000	41.3 ± 2.17

5.2.5 MoO₃ と銀の蒸着

MoO₃ を正孔輸送層として用いる試料には、MoO₃ の粉末 (Alfa Aesar、99.9995%) を抵抗加熱を用いて P3HT:PCBM の上に蒸着した。このとき蒸着厚にむらが出ないように基板を 50 rpm で回転させた。MoO₃ は粉上のもを用いたので、急激な加熱による突沸に注意しなければならない。MoO₃ の蒸着には窪みの部分が 10×20 mm² のタングステンボートを用いた。表 5.3 に電流を上げる過程を示す。この表に従い、12–15 分かけて膜厚約 10 nm の膜を堆積した。

表 5.3: MoO₃ の蒸着におけるプロセス。

時間 (sec)	電流値 (A)
0–30	15
30–60	30
60–90	45
90–120	60
120–180	65
180–240	70
以降 2 分ごと 80A まで 2A ずつ上げていく	

その後、PEDOT:PSS もしくは MoO₃ の上に正電極となる銀を蒸着した。窪みの部分が 6 × 40 mm² のタングステンボート (ニラコ、SV106W) を使用した。直径 0.5 mm の銀線を切り取ってボートに乗せ、それをすべて蒸発させたが、このときの銀線の長さを変えることで膜厚を制御した。蒸着の際、マスクを用いて図 5.9 に示すような形状に金属を蒸着した。ITO もしくはプラズモニク電極と正極の銀電極が重なった部分が太陽電池として機能する。電極を大きくとると構造内に塗布欠陥などの問題が生じる可能性が高くなるため、極力電極を小さくする必要がある。電極を 3 つ作製した理由は、前述した塗布欠陥による障害

によって1つの電極からでは正確な測定結果が得られないことを考慮したためである。ただし、スピコートした有機層の膜厚の不均一性から3つの電極から同一の測定値を得られることはほとんどなかった。

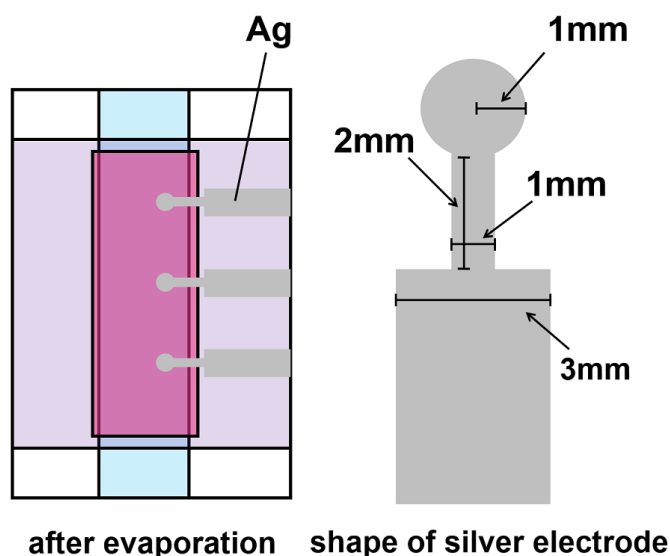


図 5.9: 蒸着後の基板。

銀線は 75~90 A の電流を数秒間流すことで十分に蒸着できる。このときチャンバー内の真空度は 5.0×10^{-6} Torr 程度とし、蒸着厚にむらが出ないように基板を 50 rpm で回転させた。このとき銀の膜厚は約 100 nm であった。

5.3 太陽電池の評価方法

本節では作製した太陽電池の評価方法について記す。本研究では太陽電池の電流-電圧 (I-V) 特性と外部量子効率を測定して評価を行った。

5.3.1 太陽光スペクトルとエアマス

太陽のエネルギー源は、核融合であり、毎秒 6×10^{11} kg の水素がヘリウムになり、 4×10^3 kg の質量損失が、アインシュタインの関係式 ($E = mc^2$) から 4×10^{20} J のエネルギーとなる。このエネルギーの大部分は、紫外から赤外領域の電磁波として放射される。地球から太陽の平均距離 (1.496×10^8 km) において太陽の方向に垂直な平面に照射される太陽光のエネルギー密度を太陽定数といい、 1367 W/m^2 である [106]。

地表には大気による散乱と吸収による影響を受けた光が届くので、大気圏外よりも光は弱くなる。太陽光は地球の大気を通過すると少なくとも 30% は減衰するが、その減衰の度合いは主に大気における光路長で決まる。太陽が天頂から入射するとき、光路長はもっとも短くなる。光路長の最小値に対する実際の光路長の比はエアマス (Air mass : 大気質量) で表す。太陽光が天頂から入射しているときエアマスは 1 であり、その太陽光放射はエアマス 1 放射と呼ばれる。エネルギー密度が太陽定数のとき、エアマス 0 である。太陽光の地表に対する入射角を θ とするとエアマスは次式で与えられる。

$$\text{Air mass} = \frac{1}{\cos\theta} \quad (5.1)$$

図 5.10 にエアマス 1 とエアマス 1.5 の模式図を表した。エアマス 1.5 のほうが大気圏からデバイスまでの光路長が長いのでエアマス 1 よりも弱い光となり、スペクトルも変化する。エアマス 1.5 のとき、入射角 θ は約 48° となる。地上における太陽光の強度は緯度により変化する。そこで様々な場所で試験される太陽電池特性を比較するため、地上標準スペクトルが定義されている。地上標準スペクトルはエアマス 1.5 である。このとき、光の強度は 100 mW/cm^2 であり、1 SUN と表わされる。

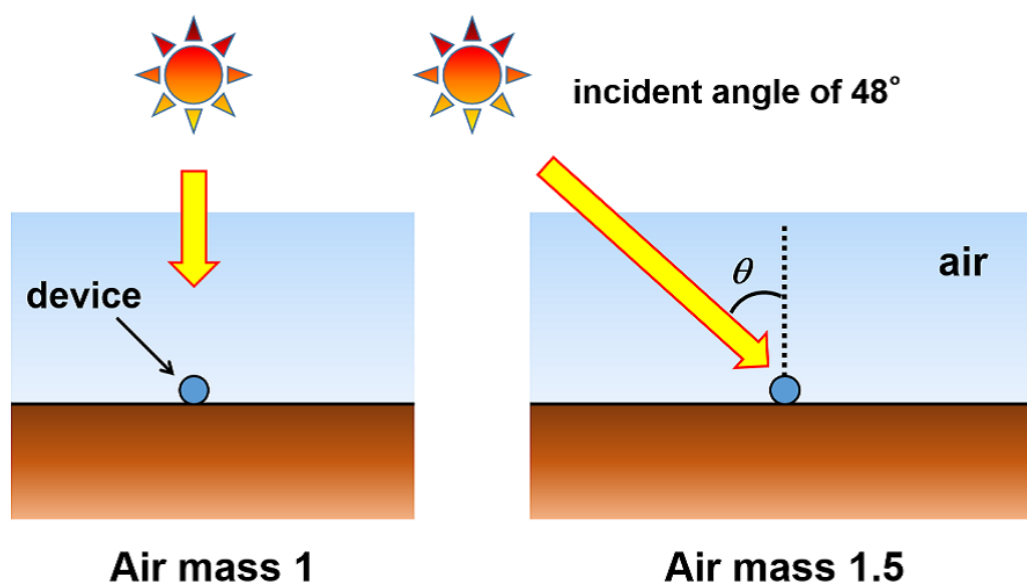


図 5.10: エアマス 1 とエアマス 1.5 の図。

5.3.2 フィルファクターと変換効率

図 5.11 に典型的な太陽電池の光照射時の I-V 特性を示す。太陽電池の特性はこの I-V 特性から得られる 3 つの量によって記述される。

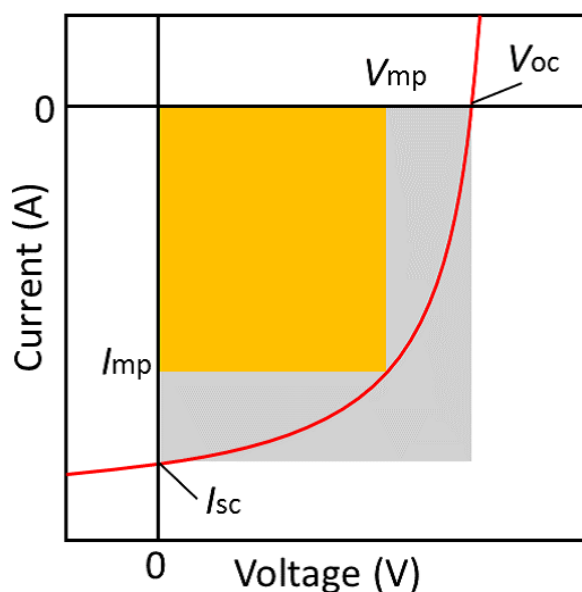


図 5.11: 太陽電池の I-V 特性。

1 つめが短絡電流 I_{sc} で、図に示すように印加電圧が 0 V のときの光吸収により生成される電流値である。2 つめが開放電圧 V_{oc} で、電流値が 0 A の時の印加電圧の値である。半導体内でのキャリア生成を考慮したダイオードの I-V 特性は理想的には次式で表わされる [107]。

$$I = I_0(e^{qV/kT} - 1) - I_{sc} \quad (5.2)$$

ここで I_0 は飽和電流、 q は電子の電荷量、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度そして I_{sc} は短絡電流である。飽和電流とは、太陽電池に逆バイアスに電圧を印加した状態で暗時と光照射時に流れる電流の差である。式 (5.2) において電流 I をゼロとおくと、開放電圧 V_{oc} の理想値が次の式で与えられる。

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \log \left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \right) \quad (5.3)$$

図 5.11 における第 4 象限が太陽電池から電力を取り出すことのできる領域であり、その出力は図に示すオレンジ色で描かれた四角形の面積に等しい。変換効率の算出にはこの面積を最大にする電圧 V_{mp} と電流 I_{mp} を用いる。

3つめの測定量はフィルファクター FF(fill-factor) である。フィルファクターは太陽電池の最大の出力を V_{oc} と I_{sc} との積（図 5.11 の灰色の部分の長方形の面積に相当）で割ったものであり、以下の式で表すことができる。

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (5.4)$$

つまりフィルファクターは I-V 特性を表す曲線が矩形に近いほど 1 に近づく。

以上の測定量を用いて太陽電池の変換効率 η は、照射される光パワーを p_{in} として以下のように表わせる。

$$\eta = \frac{V_{mp} I_{mp}}{p_{in}} = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{p_{in}} \quad (5.5)$$

ここで J_{sc} を単位 A/cm^2 で表わした短絡電流密度、 J_{mp} を I_{mp} 太陽電池の受光面積 (cm^2) で割った電流密度、そして V_{oc} を V(ボルト) で表わすと、エアマス 1.5、1SUN の光強度は $100 \text{ mW}/cm^2$ なので変換効率 η は以下の式で表わせる。

$$\eta = V_{mp} J_{mp} \times 10 = V_{oc} J_{sc} FF \times 10 \quad (5.6)$$

5.3.3 量子効率

エネルギー変換効率とそれに関係する短絡電流密度、開放電圧および FF とともに、太陽電池の性能を特徴づける値として重要なのが量子効率である。量子効率は内部量子効率と外部量子効率に分けられる。

内部量子効率 (IQE) は吸収した光子の数に対して外部回路を流れた電子の数の割合を示した数値である。IQE は次式であらわされる [101]。

$$IQE = \frac{\text{外部回路を流れる電子数}}{\text{吸収した光子数}} \quad (5.7)$$

IQE は光を吸収してから電子を捕集するところまでの効率であり、できた励起子がどれくらいの割合で電荷分離までたどり着くかという励起子拡散効率、電荷分離が達成される効率および電荷の移動も含めてできた電荷が電極に捕集される効率の積でも表すことができる。

$$IQE = \text{励起子拡散効率} \times \text{電荷分離効率} \times \text{電荷輸送捕集効率} \quad (5.8)$$

有機太陽電池に用いられる標準材料においては電荷分離効率は 100% に近い値であり、その他をいかに高効率化するかがポイントである。

外部量子効率 (EQE) は、入射した光子の数に対する外部回路を流れる電子の数の割合である。EQE は IQE の式の吸収した光子数の代わりに実際に入射した光子の数で評価し、短絡電流密度、入射光の強度および真空中の波長をそれぞれ $J_{sc}(\text{A}/\text{cm}^2)$ 、 $P_{inc}(\text{W}/\text{cm}^2)$ および $\lambda(\text{nm})$ とすると次式であらわされる。

$$\text{EQE} = \frac{\text{外部回路を流れる電子数}}{\text{入射した光子数}} = \frac{J_{sc}}{P_{inc}} \frac{1240}{\lambda} \quad (5.9)$$

本研究では、太陽電池の特性評価として EQE の測定を行った。実際の EQE の測定は単色光を用いて波長ごとに行われ、それをスペクトル表示する。EQE は入射光によって発生した電荷を評価するので、測定はバイアスをかけずに行う。IQE では活性層に吸収される光子の数で評価しているのに対し、EQE では入射する光子の数で評価するので、太陽電池の吸収率と IQE の積によって EQE を表すことができる。

$$\text{EQE} = \text{IQE} \times \text{太陽電池の吸収率} \quad (5.10)$$

有機太陽電池の EQE を向上させるためには活性層における吸収率を大きくすることが必要である。活性層における入射光の吸収率を上げる方法として活性層の膜厚を厚くすることが考えられる。しかしながら、膜厚を厚くすると素子の直列抵抗が増してしまい、結果的に太陽電池としての性能は低くなってしまう。つまり、太陽電池素子の抵抗と活性層の膜厚はトレードオフの関係にある。前述したように、P3HT:PCBM を用いたバルクヘテロ型有機太陽電池では活性層の最適な膜厚は 100–200 nm である。この問題を活性層の材料の改良によって解決する場合、2つの方法が考えられる。ひとつは材料の吸光係数を上げることである。薄膜で十分な光吸収を得ることができれば、厚膜化による抵抗値の増加を懸念する必要がなくなる。ふたつめは膜厚を厚くしても直列抵抗を増やさないために、活性層材料の移動度を上げることである。

5.3.4 測定系

測定系の写真を図 5.12 に示す。光源にはソーラシミュレータ（朝日分光、HAL-320）を用いた。ソーラシミュレータからの光は光ファイババンドルを用いてレンズ系に導かれ、図の中央の台に設置した太陽電池に入射される。光の強度を安定させるために、ソーラシミュレータは起動させてから 30 分ほど待ってから測定を行った。試料位置での光の強度を同社製の 1SUN チェッカーを用いて測定し、1SUN になるようにソーラシミュレータの照度を調節した。ソースメータ（Keithley、2400）を用いて太陽電池の I-V 特性を測定した。

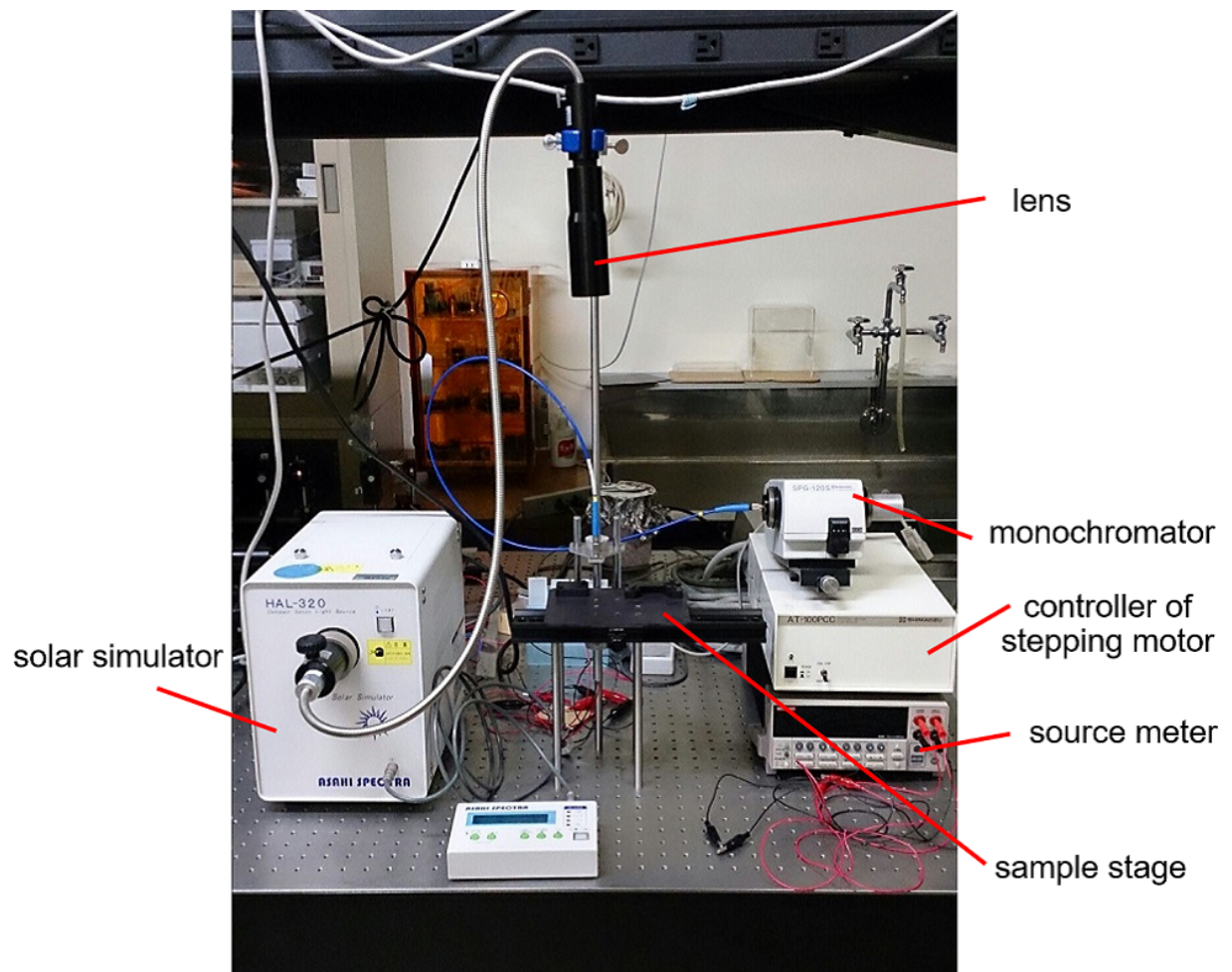


図 5.12: 測定系の写真。

図 5.13(a) および (b) に I-V 測定の測定系の模式図とソースメータと太陽電池のそれぞれの電極を接続した写真を示す。太陽電池の電極とソースメータをクリップ式の導線によって接続し、ソーラシミュレータの疑似太陽光を太陽電池に照射した。図 5.14 に照射する光の領域の条件を模式図で示した。本実験では照射口から照射面の距離と照射領域の大きさを装置説明書の推奨値に設定した。このとき照射口から照射面の距離は 370 mm、照射面積の正方形の一辺は 50 mm であった。ソースメータ内の電源によって、負から正にかけて印加電圧を走査しながらそのときに流れる電流値を測定した。作製した太陽電池は 5.2.5 項に記したように 1 つの基板に 3 つの素子があるため、すべてについて測定を行った。測定は実験室の照明を完全に落として行った。印加電圧の走査範囲は -0.5 V から 1 V までで、測定点数は 300 点とした。

EQE の測定系の模式図とそのときの接続の様子を表した写真を図 5.15(a) および (b) に示す。EQE を測定するときはソーラシミュレータの照射光をモノクロメータ (島津製作所、SPG120-S) に入射し、さらにそれからの照射光をコア径 $200\text{ }\mu\text{m}$ 光ファイバ (Ocean Optics、EOS-11642) を用いて試料に導いた。波長操作は回折格子に接続されたステッピングモータ (島津製作所、AT-100PCC) を通し、コンピュータ制御によって射出光の波長を 1 nm きざみで変化させて行った。EQE は式 (5.9) で表される。 J_{sc} は測定された電流を照射面積で割ることで得られ、 P_{inc} はすでに分光感度がわかっている市販のフォトダイオードに分光された光を照射して得られる電流値から求めた。分光感度とは、ある波長における入射光の単位強度あたりに流れる電流のことである。フォトダイオードには Si フォトダイオード (浜松ホトニクス、S1227-33BQ) を用いた。カタログから読み取った分光感度を図 5.16 に示す。モノクロメータによって分光された照射光の照射範囲は円形で I-V 測定の時のそれと比べて小さくした。直径 2 cm ほどまで照射領域を広げることできるが、そうすることによって照射領域における光強度のむらが大きくなってしまふことを考慮し、フォトダイオードおよび太陽電池の素子には直径 1 mm のピンホールを通して光を照射した。このときピンホールは試料と密着させ、ネジでしっかりと固定した。

まずフォトダイオードの暗電流と光を照射したときの電流を測定した。フォトダイオードの受光感度、暗電流および光を照射したときの光電流をそれぞれ $S_{si}(\text{mA/W})$ 、 $I_{Dsi}(\text{mA})$ および $I_{Lsi}(\text{mA})$ とすると、本測定系における入射光の単位照射面積あたりの強度 $P_{inc}(\text{W/cm}^2)$ はピンホールの面積 $7.85 \times 10^{-3}\text{ cm}^2$ を用いて次式で表される。

$$P_{inc} = \frac{I_{Lsi} - I_{Dsi}}{S_{si}} \times \frac{1}{7.85 \times 10^{-3}} \quad (5.11)$$

次に、作製した有機太陽電池の暗電流と、同じく直径 1 mm の穴から波長 1 nm ごとに分光された光を入射したときに流れる電流を測定した。これらをそれぞれ $I_{Dosc}(\text{mA})$ および $I_{Losc}(\text{mA})$

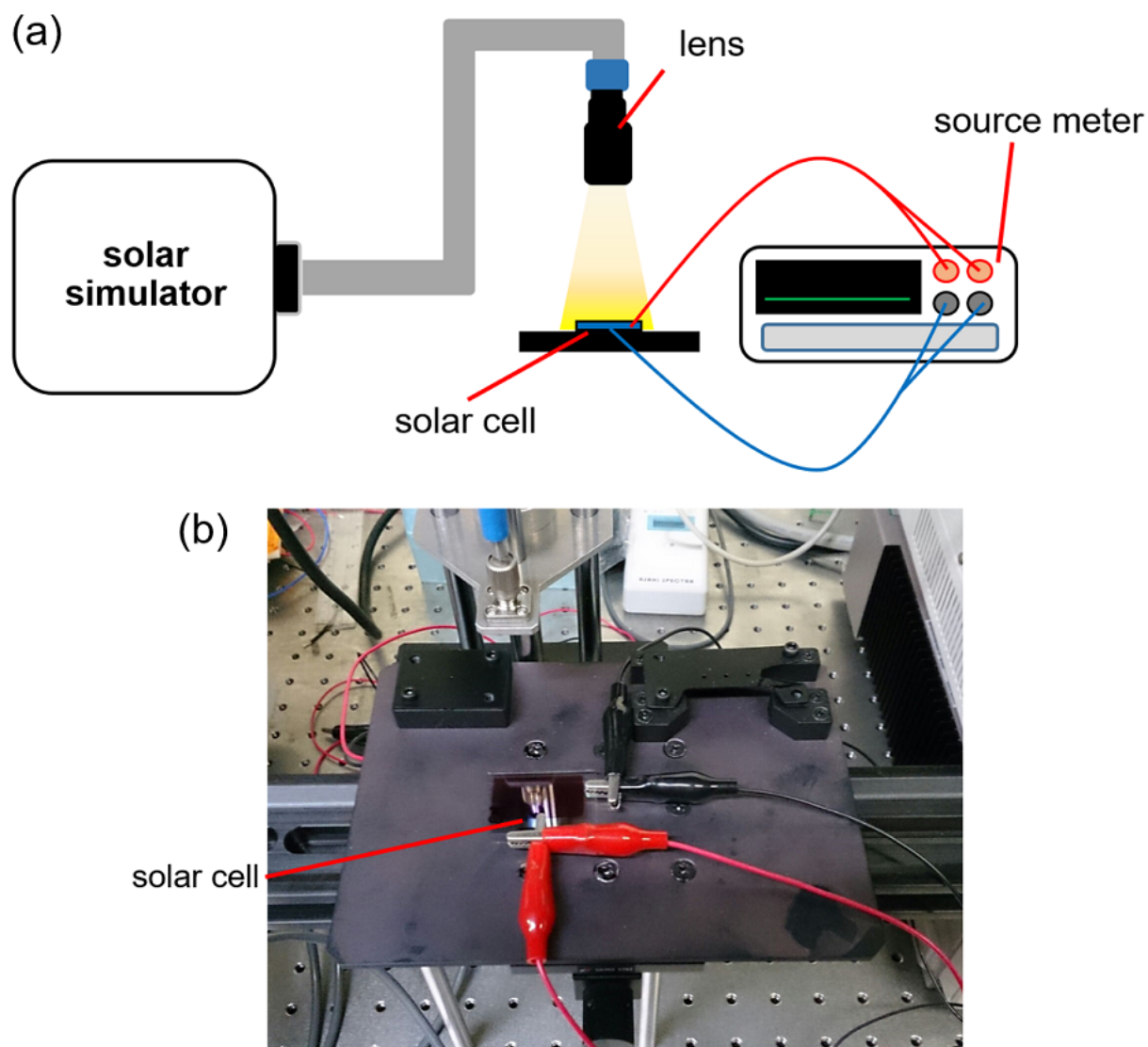


図 5.13: (a)I-V 測定における測定系の模式図と (b) 太陽電池を接続した写真。

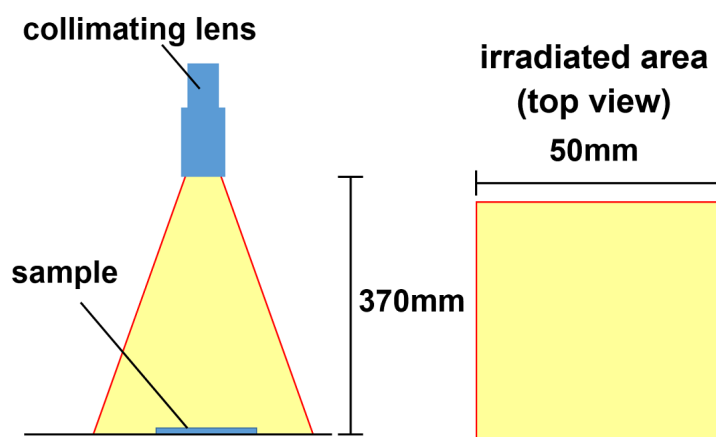


図 5.14: 光照射領域の設定条件。

とすると、 $J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$ は次式で与えられる。

$$J_{sc} = \frac{I_{Losc} - I_{Dosc}}{7.85 \times 10^{-3}} \quad (5.12)$$

これら式 (5.9)、式 (5.11) および式 (5.12) より作製した有機太陽電池の EQE を計算した。

5.4 太陽電池の作製条件の最適化

膜厚やアニーリングなどの様々な条件を変えて作製したプラズモニック太陽電池および ITO を用いた有機太陽電池の I-V 測定の結果から、最適な素子の作製条件を決定した。本研究では電子輸送層 (TiO_2)、有機活性層 (P3HT:PCBM)、正孔輸送層 (PEDOT:PSS または MoO_3) およびプラズモニック電極の膜厚とアニーリング処理方法を変えて測定し、結果を解析した。以下に測定結果を示す。なお 5.2.5 項で示したように 1 つの基板上には測定可能な素子が 3 つあるが、スピコーターの特性による膜厚の不均一性や、塗布欠陥によって 1 つの基板上でもすべての素子が同一の測定値を示すことはほとんどない。本研究では 1 つの太陽電池のうちの 3 つの電極の I-V 特性をそれぞれ測定し、それらの結果をそれぞれひとつの測定結果として扱った。

5.4.1 P3HT:PCBM 膜厚の最適化

ITO を用いた有機太陽電池の特性の P3HT:PCBM 膜厚依存性を測定した。このとき、 TiO_2 の膜厚は 7 nm または 26 nm で PEDOT:PSS の膜厚は 40 nm とし、正極板には厚さ 100 nm

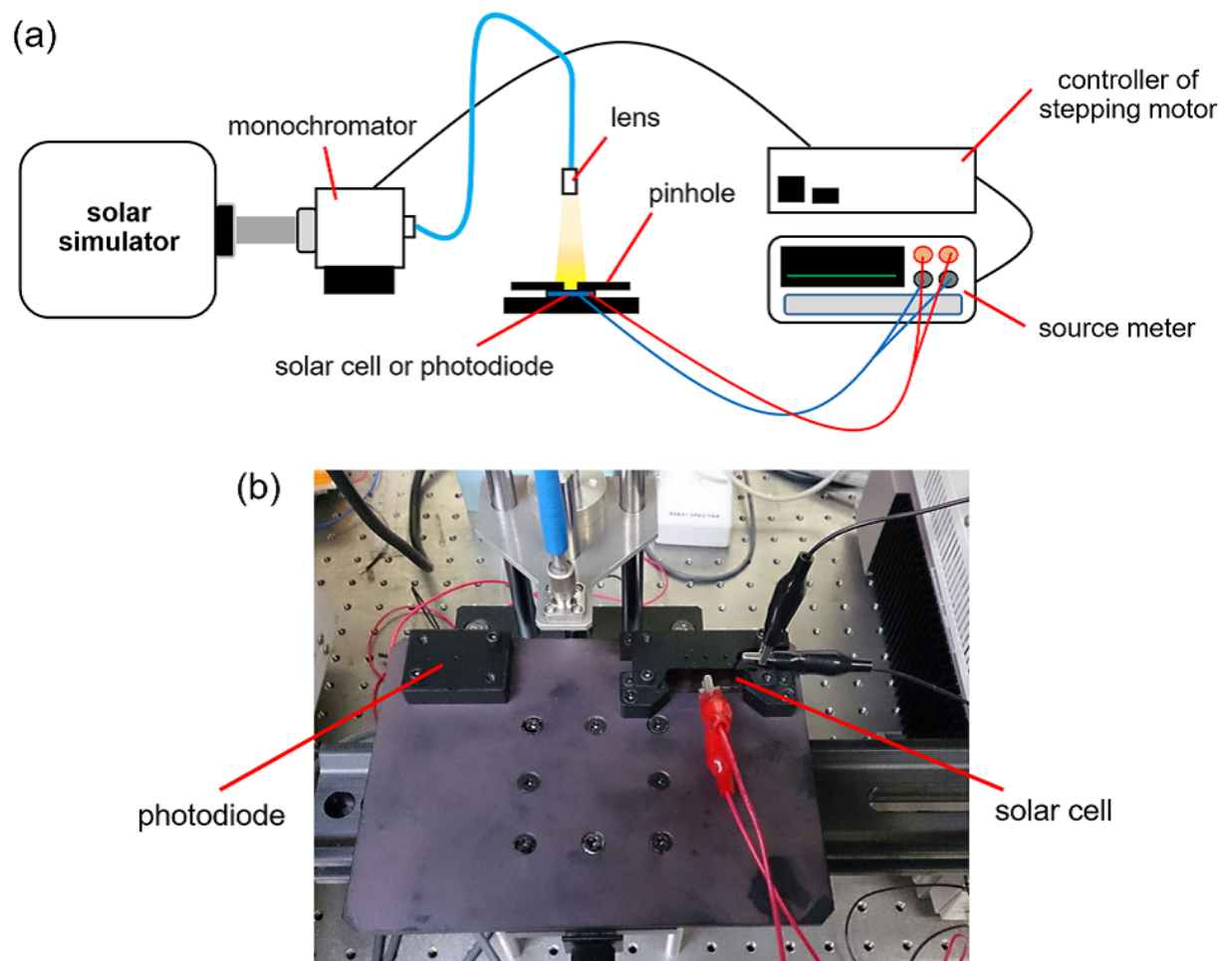


図 5.15: (a)EQE 測定における測定系の模式図と (b) 太陽電池を接続した写真。

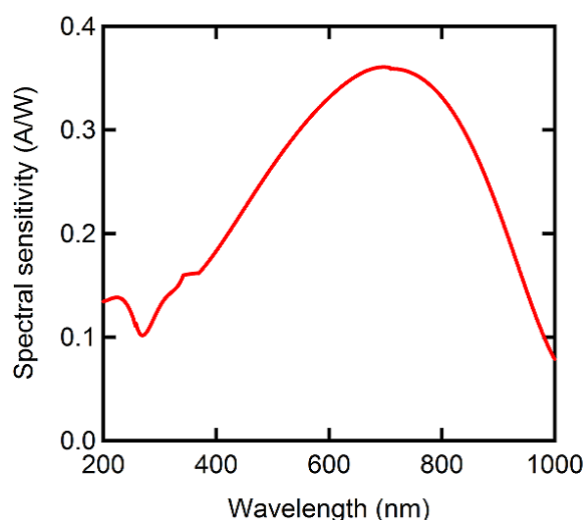


図 5.16: フォトダイオード (浜松ホトニクス、S1227-33BQ) の分光感度特性。

の銀を用いた。アニーリングは一切行わなかった。

P3HT:PCBM の膜厚が 110 nm、125 nm または 150 nm の ITO を用いた太陽電池を作製した。表 5.4 および表 5.5 にこのときの ITO を用いた太陽電池のそれぞれの層の膜厚と測定結果を示す。同じ試料においても素子ごとの性能の歩留まりが悪く、最も変換効率の高いものに対し、その 2 分の 1 から 3 分の 1 ほどの変換効率を示すものが多かった。それぞれの試料において一番変換効率が高い素子の測定結果を比較した。膜厚 125 nm の試料は表 5.5 に示したもののほかにもう 1 つ作製したが、すべての素子の変換効率が 0.1–0.2% と著しく低かったため、除外した。表 5.5 より、P3HT:PCBM の膜厚が 150 nm の時に最も高い FF(=45.3%) と変換効率 ($\eta=1.10\%$) が得られた。

表 5.4: ITO を用いた太陽電池の P3HT:PCBM の膜厚依存性実験 (1) における構造とそれぞれの層の膜厚。

材料	膜厚 (nm)
銀	100
PEDOT:PSS	40
P3HT:PCBM	110、125、150
TiO ₂	26
ITO	100

次に P3HT:PCBM の膜厚が 150 nm、180 nm または 237 nm の ITO を用いた太陽電池を作製した。表 5.6 および表 5.7 にこのときの ITO を用いた太陽電池のそれぞれの層の膜厚と

表 5.5: ITO を用いた太陽電池の I-V 特性の測定結果 (1)。P3HT:PCBM の膜厚は 110–150 nm である。

P3HT:PCBM の膜厚 (nm)	110	110	125	150	150
V_{oc} (mV)	380	386	409	444	390
J_{sc} (mA/cm ²)	4.20	4.62	3.57	5.84	6.01
FF(%)	34.3	36.7	43.6	42.4	45.3
η (%)	0.548	0.655	0.637	1.10	1.06

測定結果を示す。表 5.7 より、P3HT:PCBM の膜厚が 150 nm の時に最も高い FF(=47.6 ± 2.10%) と変換効率 (η =2.04 ± 0.205%) を示した。これらの結果より ITO を用いた太陽電池における P3HT:PCBM の膜厚の最適値は 150 nm とした。

表 5.6: ITO を用いた太陽電池の P3HT:PCBM の膜厚依存性実験 (2) における構造とそれぞれの層の膜厚。

材料	膜厚 (nm)
銀	100
PEDOT:PSS	40
P3HT:PCBM	150、180、237
TiO ₂	7
ITO	100

表 5.7: ITO を用いた太陽電池の I-V 特性の測定結果 (2)。P3HT:PCBM の膜厚は 150–237 nm である。

P3HT:PCBM の膜厚 (nm)	150	180	237
V_{oc} (mV)	539 ± 30.4	550 ± 14.5	545 ± 34.8
J_{sc} (mA/cm ²)	7.94 ± 0.201	7.43 ± 0.357	4.96 ± 1.28
FF(%)	47.6 ± 2.10	44.7 ± 2.35	33.2 ± 5.76
η (%)	2.04 ± 0.205	1.83 ± 0.180	0.917 ± 0.345

5.4.2 アニール条件の最適化

P3HT:PCBM を活性層として用いたバルクヘテロ型有機太陽電池において、素子を作製した後の熱処理によって変換効率が向上することが報告されている。これは P3HT の性質によ

るところが大きく、活性層に熱を与えることによって P3HT の結晶化が促進され、活性層のモルフォロジーが変化するためであるとされている。P3HT と PCBM はバルクヘテロ構造中でそれぞれ適当に混ざり合っているが、熱によって P3HT どうしが集まり始め、P3HT と PCBM の層分離が促進されると解釈できる。これらの材料中の励起子の伝搬長 (約 10 nm) の 2 倍程度の長さで層分離したものが理想のバルクヘテロ構造であるが、熱アニールの条件によってモルフォロジーを制御することで、作製したバルクヘテロ構造をその理想の形に近づけ、素子の変換効率を向上させることができる。

論文によって条件は異なるが、アニール温度は 100–150 °C で 5–20 分である。そこで本研究ではアニール温度 150 °C でアニール時間を 10 および 20 分とした ITO を用いた太陽電池とアニールを行わない素子を作製し、それらの性能を比較した。

表 5.8 にこのときの ITO を用いた太陽電池の構造とそれぞれの層の膜厚を示す。TiO₂ の膜厚を 7 nm、P3HT:PCBM の膜厚を 150 nm、PEDOT:PSS の膜厚を 40 nm とした ITO を用いた太陽電池を作製した。負極には厚さ 100 nm の銀を用いた。表 5.9 に測定結果を示す。表 5.9 より、アニールを行わなかったときに最も高い FF(=47.4 ± 2.10%) と変換効率 ($\eta=1.15 \pm 0.0869\%$) を示した。アニール時間 10 分と 20 分の結果を見ると、長い時間アニールを行ったほうが FF も変換効率も低かった。これは本研究では P3HT:PCBM のスピンコートが大気中で行っていることと、他の論文と用いている溶媒が異なることが原因であると考えられる。長い時間アニールを行うと活性層の色が橙色から赤色に変化し、変換効率の低下が確認されたが、これと同様の色の変化が活性層をスピンコートした直後の基板をドラフト内などの大気中で空気の流れの激しい場所に曝露することでも確認することができた。よって本研究では P3HT:PCBM をスピンコートした後、アニールを行わずに空気の流れの少ない暗所にて乾燥させた。本項で作製した素子以外のすべての素子でアニールを行っていない。

表 5.8: P3HT:PCBM のアニール条件依存性の実験における構造とそれぞれの層の膜厚。

材料	膜厚 (nm)
銀	100
PEDOT:PSS	40
P3HT:PCBM	150
TiO ₂	7
ITO	100

表 5.9: P3HT:PCBM のアニール条件依存性の実験の I-V 特性の測定結果。

150°C でのアニール時間 (min)	0	10	20
$V_{oc}(mV)$	506 ± 22.5	538 ± 24.0	519 ± 27.6
$J_{sc}(mA/cm^2)$	4.81 ± 0.333	3.97 ± 0.317	2.70 ± 0.180
FF(%)	47.4 ± 2.10	32.6 ± 1.15	30.7 ± 1.09
$\eta(\%)$	1.15 ± 0.0869	0.697 ± 0.0651	0.430 ± 0.0424

5.4.3 TiO₂ 膜厚の最適化

ITO を用いた有機太陽電池の I-V 特性の TiO₂ の膜厚依存性を調べた。このときの ITO を用いた太陽電池の構造と膜厚を表 5.10 に示す。TiO₂ の膜厚を 7 nm、26 nm および 47 nm とした素子を作製した。このとき P3HT:PCBM の膜厚は 150 nm で、PEDOT:PSS の膜厚は 40 nm とした。金属極板は厚さ 100 nm の銀を用いた。表 5.11 にその測定結果を示す。

表 5.10: ITO を用いた太陽電池の TiO₂ の膜厚依存性実験における構造とそれぞれの層の膜厚。

材料	膜厚 (nm)
銀	100
PEDOT:PSS	40
P3HT:PCBM	150
TiO ₂	7、26、47
ITO	100

表 5.11: ITO を用いた太陽電池の I-V 特性の測定結果。TiO₂ の膜厚は 7–47 nm である。

TiO ₂ の膜厚 (nm)	7	26	47
$V_{oc}(mV)$	448 ± 15.3	432 ± 16.8	461 ± 12.4
$J_{sc}(mA/cm^2)$	4.66 ± 0.358	4.84 ± 0.367	5.01 ± 0.193
FF(%)	44.6 ± 1.50	42.7 ± 0.732	37.6 ± 5.73
$\eta(\%)$	0.933 ± 0.108	0.895 ± 0.103	0.867 ± 0.123

それぞれの条件で 2 つずつ試料を作製したため、それぞれ 6 つの電極の I-V 測定を行った。TiO₂ の膜厚が 7 nm と 26 nm では 6 つの測定結果がほとんど同じような値を示したが、膜厚 47 nm では半分の試料がかなり低い変換効率 ($\eta=0.19-0.35\%$) を示した。この結果から電子輸送層である TiO₂ の膜厚を厚くしすぎると有機太陽電池の性能の歩留まりを悪化させるこ

とが示唆された。表の TiO_2 の膜厚が 47 nm の太陽電池の性能の平均は、著しく変換効率の低い3つの結果を除外して計算を行った。 TiO_2 の膜厚が 7 nm のときに最も高い $\text{FF}(=44.6 \pm 1.50\%)$ と変換効率 ($\eta=0.933 \pm 0.108\%$) を得た。

しかし ITO を用いた太陽電池における TiO_2 の最適な膜厚である 7 nm の条件でプラズモニック太陽電池を作製したところ、印加電圧を上げていくうちに短絡して素子が破壊されるなど、歩留りが著しく悪くなった。これは ITO を用いた太陽電池では起こらなかった現象なので、プラズモニック電極の凹凸に対し TiO_2 が薄すぎること、素子内部で短絡が起きていると予想した。そこで、 TiO_2 の膜厚が 7 nm と 26 nm のプラズモニック太陽電池をそれぞれ2つ作製し、I-V 特性を測定した。この時の層構造と測定結果を表 5.12 および表 5.13 に示す。

表 5.12: プラズモニック太陽電池の TiO_2 の膜厚依存性実験における構造とそれぞれの層の膜厚。

材料	膜厚 (nm)
銀	100
MoO_3	10
P3HT:PCBM	150
TiO_2	7, 26
プラズモニック電極	40

表 5.13: プラズモニック太陽電池の I-V 特性の測定結果。 TiO_2 の膜厚は 7, 26 nm である。

TiO_2 の膜厚 (nm)	7	26
測定電極数	1	6
$V_{oc}(\text{mV})$	574	528 ± 4.15
$J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	3.19	5.95 ± 0.345
$\text{FF}(\%)$	26.4	47.7 ± 2.45
$\eta(\%)$	0.849	1.50 ± 0.115

TiO_2 の膜厚が 7 nm のプラズモニック太陽電池は6つの素子のうち、5つで電流がほとんど流れなかった。それに対し膜厚 26 nm のときは6つの素子すべてでよく電流が流れ、同じような測定結果を得ることができた。このとき、 $\text{FF}(=47.7 \pm 2.45\%)$ と変換効率 ($\eta=1.50 \pm 0.115\%$) であった。この結果から、プラズモニック太陽電池における TiO_2 の膜厚の最適値を 26 nm とした。

図 5.17 にガラス基板上に成膜した膜厚 7 および 26 nm の TiO_2 薄膜の吸収率と、比較の

ためにガラス基板の吸収率も測定結果を示す。吸収率は入射角 5° における透過率と反射率の和を 1 から引くことによって求めた。TiO₂ は波長 400 nm 以下において吸収を示す一方で可視域において透明であり、TiO₂ の光吸収による活性層における光吸収の低下はほとんどない。TiO₂ の結晶にはアナターゼ型、ルチル型およびブルッカイト型が存在し、スパッタリングによって成膜された TiO₂ 薄膜はアナターゼ型とルチル型が混相したものであるとされている [108,109]。バンドギャップはそれぞれ 390 nm と 409 nm であり [110]、実験結果ともよく一致した。

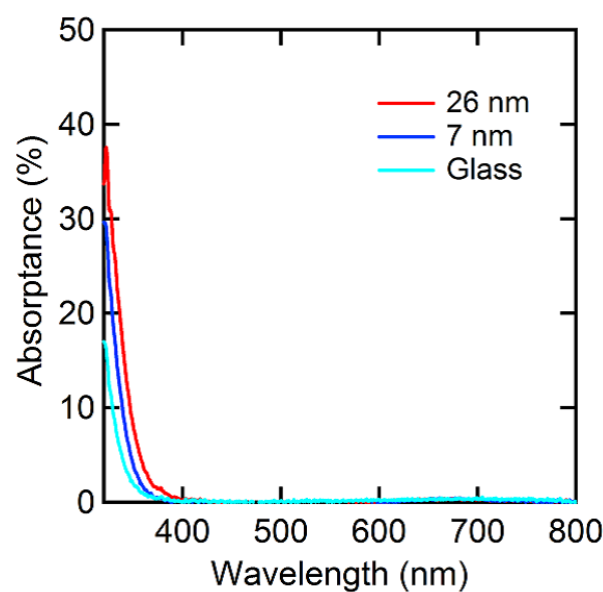


図 5.17: ガラス基板上に成膜した膜厚 7 および 26 nm の TiO₂ 薄膜とガラス基板の吸収率。

つぎに TiO₂ 薄膜の膜厚の違いによる電気的特性の違いを調査した。電流源、ダイオード、並列抵抗および直列抵抗を有する有機太陽電池の等価回路を図 5.18(a) に示す。光照射による電流を定電流源によって表し、電圧印加による I-V 特性の変化をダイオードによって表している。このとき流れる電流 I は定電流源の電流 I_{ph} 、ダイオード電流 I_d 、直列抵抗 R_s および並列抵抗 R_{sh} を用いて次式で表される [111]。

$$I = -I_{ph} + I_d + \frac{V - R_s I}{R_{sh}} \quad (5.13)$$

ダイオード電流はダイオードの飽和電流 I_0 、素電荷量 q 、ボルツマン係数 k_B および絶対温度 T を用いて表される。

$$I_d = I_0 \left\{ \exp \left[\frac{q(V - R_s I)}{n k_B T} \right] - 1 \right\} \quad (5.14)$$

有機太陽電池の電子輸送層や正孔輸送層の膜厚を変えることによって直列抵抗と並列抵抗が変化する。直列抵抗は電子輸送の経路における電気抵抗の要素の和であり、活性層、輸送層および電極の抵抗、電極と半導体の接触抵抗および導線の抵抗が含まれる。TiO₂ 薄膜の膜厚が厚くなるにしたがって直列抵抗は大きくなり、 J_{sc} は低下する。一方で並列抵抗は太陽電池の漏れ電流による抵抗であり、電極、導線および活性層による漏れ電流が主な要因である。電子輸送層は正孔に対して障壁となり、一方で電子を効率的に捕集して負極に輸送する。つまり TiO₂ 薄膜が厚くなるにしたがって漏れ電流が少なくなるので並列抵抗が大きくなり、これによって V_{oc} は大きくなる。太陽電池の直列抵抗および並列抵抗はそれぞれ V_{oc} および J_{sc} 付近の I-V 特性の傾きから概算することができる。

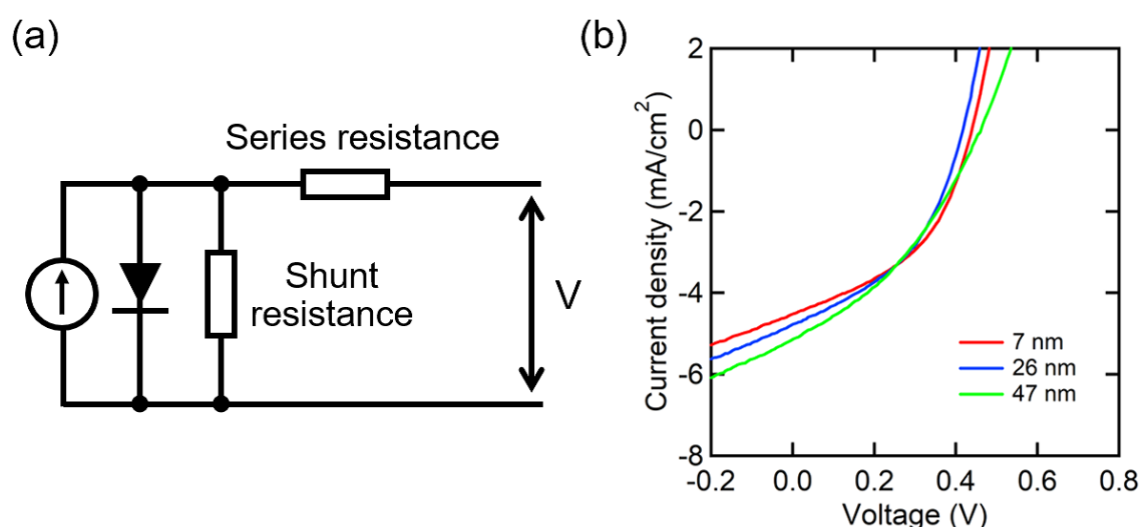


図 5.18: (a) 太陽電池の等価回路図。(b) 膜厚 7、26 または 47 nm の TiO₂ 薄膜を電子輸送層として導入した ITO 電極を用いた太陽電池の代表的な I-V 特性。

図 5.18(b) および表 5.14 に膜厚が 7、26 または 47 nm の TiO₂ 薄膜を導入した ITO 電極を用いた太陽電池の I-V 特性と算出した直列抵抗を示す。膜厚 47 nm のときの直列抵抗は膜厚 7 nm のときの 1.36 倍となった。その一方で膜厚 26 nm では 7 nm のものよりもむしろ低かった。これは活性層や正孔輸送層をスピコート塗布しているために膜厚のばらつきが大きく、それらの抵抗値のばらつきが支配的となっているためだと考えられる。この結果から TiO₂ 薄膜の膜厚が 7 nm から 26 nm と厚くなることによって直列抵抗はほとんど変化しないことがわかった。また TiO₂ 薄膜が厚くなるにしたがって直列抵抗がわずかに増加するにも関わらず J_{sc} は高くなった。これは TiO₂ 薄膜の膜厚が変化することで多重反射によって太陽電池内に効率的に閉じ込められる光の波長が変化したためだと考えられる [112,113]。

表 5.14: 膜厚 7、26 または 47 nm の TiO_2 薄膜を導入した ITO 電極を用いた太陽電池の直列抵抗。

TiO_2 の膜厚 (nm)	7	26	47
直列抵抗 (Ω/cm^2)	25.0	22.4	33.9

5.4.4 PEDOT:PSS 膜厚の最適化

PEDOT:PSS の膜厚を 40 nm、50 nm または 60 nm とした ITO を用いた有機太陽電池の I-V 特性を測定した。このときの層構造を表 5.15 に示す。このとき P3HT:PCBM の膜厚は 150 nm で、 TiO_2 の膜厚は 26 nm とした。正極には厚さ 100 nm の銀を用いた。表 5.16 にその測定結果を示す。

表 5.15: ITO を用いた太陽電池の PEDOT:PSS の膜厚依存性実験における構造とそれぞれの層の膜厚。

材料	膜厚 (nm)
銀	100
PEDOT:PSS	40、50、60
P3HT:PCBM	150
TiO_2	26
ITO	100

表 5.16: ITO を用いた太陽電池の I-V 特性の測定結果。PEDOT:PSS の膜厚は 40–60 nm である。

PEDOT:PSS の膜厚 (nm)	40	50	60
$V_{oc}(\text{mV})$	447 ± 17.2	444 ± 13.0	445 ± 25.5
$J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	5.92 ± 0.254	5.71 ± 0.342	5.52 ± 0.447
FF(%)	46.4 ± 0.773	44.3 ± 2.64	34.6 ± 8.56
$\eta(\%)$	1.23 ± 0.0149	1.13 ± 0.146	0.875 ± 0.296

PEDOT:PSS の膜厚が 40 nm のときに最も高い FF(=46.4 $\pm$ 0.773%) と変換効率 (η =1.23 $\pm$ 0.0149%) を得た。この結果から、PEDOT:PSS の膜厚の最適値は 40 nm とした。

5.4.5 MoO₃ 膜厚の最適化

ITO を用いた有機太陽電池における MoO₃ の膜厚をそれぞれ 10 nm または 20 nm とした素子を作製し、I-V 特性を測定した。この実験における構造とそれぞれの層の膜厚を表 5.17 に示す。このとき P3HT:PCBM の膜厚は 150 nm で、TiO₂ の膜厚は 26 nm とした。正極には厚さ 100 nm の銀を用いた。表 5.18 に I-V 特性の測定結果を示す。

表 5.17: ITO を用いた太陽電池の MoO₃ の膜厚依存性実験における構造とそれぞれの層の膜厚。

材料	膜厚 (nm)
銀	100
MoO ₃	10、20
P3HT:PCBM	150
TiO ₂	7
ITO	100

表 5.18: ITO を用いた太陽電池の I-V 特性の測定結果。MoO₃ の膜厚は 10、20 nm である。

MoO ₃ の膜厚 (nm)	10	20
$V_{oc}(mV)$	464 ± 10.0	474 ± 17.7
$J_{sc}(mA/cm^2)$	8.35 ± 0.508	7.85 ± 0.289
FF(%)	43.2 ± 1.80	47.6 ± 1.57
$\eta(\%)$	1.68 ± 0.181	1.78 ± 0.163

他の実験において MoO₃ の膜厚が 30 nm のとき、疑似太陽光照射下での短絡電流値が膜厚 10 nm の時と比べ半分以下に低下することを確認した。MoO₃ の膜厚が 20 nm の時のほうが高い FF と変換効率が得られたが、膜厚 10 nm の時と比べてほぼ変わらない値であった。今までの実験結果より電子輸送層と正孔輸送層の膜厚は活性層の膜厚と比べて変換効率を大きく左右するものではなく、これらを厚くすることで並列抵抗の増大によって電子およびホールに対するブロッキングの作用は大きくなるが、直列抵抗の増大により短絡電流密度が低下する傾向にあることなどから、MoO₃ の膜厚の最適値を 10 nm とした。

5.4.6 プラズモニック電極の膜厚の最適化

前章でのプラズモニック電極の光学および電気的特性の調査から、プラズモニック電極の膜厚の最適値は 30–40 nm であることがわかった。そこで膜厚 30 および 40 nm のプラズモ

ニック電極を作製し、それ以外の層の膜厚を変えずにプラズモニック太陽電池の性能におけるプラズモニック電極の膜厚依存性について調べた。この実験におけるプラズモニック太陽電池の構造とそれぞれの層の膜厚を表 5.19 に示す。このとき P3HT:PCBM の膜厚は 150 nm で、TiO₂ の膜厚は 26 nm とした。正極には厚さ 100 nm の銀を用いた。表 5.20 に I-V 特性の測定結果を示す。表 5.20 より、プラズモニック電極の膜厚が 30 nm のときに最も高い変換効率 ($\eta=2.31 \pm 0.194\%$) を得た。この結果から、プラズモニック電極の膜厚の最適値は 30 nm とした。

表 5.19: プラズモニック電極の膜厚依存性実験における構造とそれぞれの層の膜厚。

材料	膜厚 (nm)
銀	100
MoO ₃	10
P3HT:PCBM	150
TiO ₂	26
プラズモニック電極	30、40

表 5.20: プラズモニック太陽電池の I-V 特性の測定結果。プラズモニック電極の膜厚は 30、40 nm である。

プラズモニック電極の膜厚 (nm)	30	40
$V_{oc}(mV)$	553 ± 3.34	541 ± 6.56
$J_{sc}(mA/cm^2)$	7.80 ± 0.552	7.00 ± 0.386
FF(%)	53.5 ± 1.50	54.1 ± 1.76
$\eta(\%)$	2.31 ± 0.194	2.05 ± 0.141

5.5 最適化された太陽電池の測定結果と比較

5.5.1 I-V 特性の測定結果

今までの実験において P3HT:PCBM、TiO₂、MoO₃ およびプラズモニック電極の膜厚の最適値がわかった。プラズモニック太陽電池および ITO を用いた太陽電池のそれぞれの層の最適な膜厚を表 5.21 に示す。このとき P3HT:PCBM の膜厚は ITO を用いた太陽電池においてのみ最適化されている。これらの構造のプラズモニック太陽電池と ITO を用いた太陽電池を作製し、I-V 特性を測定した。表 5.22 に両方の太陽電池のそれぞれ 12 個の素子に

ついでに測定値の平均と標準偏差を示す。さらにこれらの結果について典型的なI-V特性を持つプラズモニック太陽電池とITOを用いた太陽電池のI-V曲線を図5.19に示す。

表 5.21: プラズモニック太陽電池およびITOを用いた太陽電池のそれぞれの層における最適な膜厚。

プラズモニック太陽電池	ITOを用いた太陽電池
銀(100nm)	
MoO ₃ (10nm)	
P3HT:PCBM(150nm)	
TiO ₂ (26nm)	TiO ₂ (7nm)
プラズモニック電極(30nm)	ITO(100nm)

表 5.22: それぞれの膜厚を最適化したプラズモニック太陽電池とITOを用いた太陽電池のI-V特性の測定結果。

	プラズモニック太陽電池	ITOを用いた太陽電池
V_{oc} (mV)	554 ± 4.88	541 ± 20.8
J_{sc} (mA/cm ²)	7.26 ± 0.896	9.20 ± 0.681
FF(%)	55.6 ± 3.25	48.3 ± 2.42
η (%)	2.23 ± 0.203	2.41 ± 0.325

プラズモニック太陽電池の J_{sc} はITOを用いた太陽電池の J_{sc} よりも低いが、 V_{oc} とFFが向上したことからITOを用いた太陽電池に匹敵する変換効率を示した。プラズモニック電極の透過率はITO電極のその3分の1ほどである(図5.25(a)参照)。透過光による発電のみを考えるとプラズモニック太陽電池の変換効率はITOを用いた太陽電池の3分の1ほどになると思われるが、実際は匹敵するほどであった。これはプラズモニック電極によって励起された表面プラズモンが発電に大きく寄与したことを示唆している。

5.5.2 プラズモニック電極の発電への寄与

前項で述べたようにプラズモニック太陽電池の変換効率がITO電極を用いたものに匹敵したことによって表面プラズモンによる発電への大きな寄与が示唆された。プラズモニック電極を有機太陽電池の入射側の電極として用いたときに活性層における光吸収に寄与するのは透過光、表面プラズモンによる局在場および前方散乱光である。ここでの前方散乱光はガラス基板側から光を入射してプラズモニック電極によって活性層側へ散乱される光を指

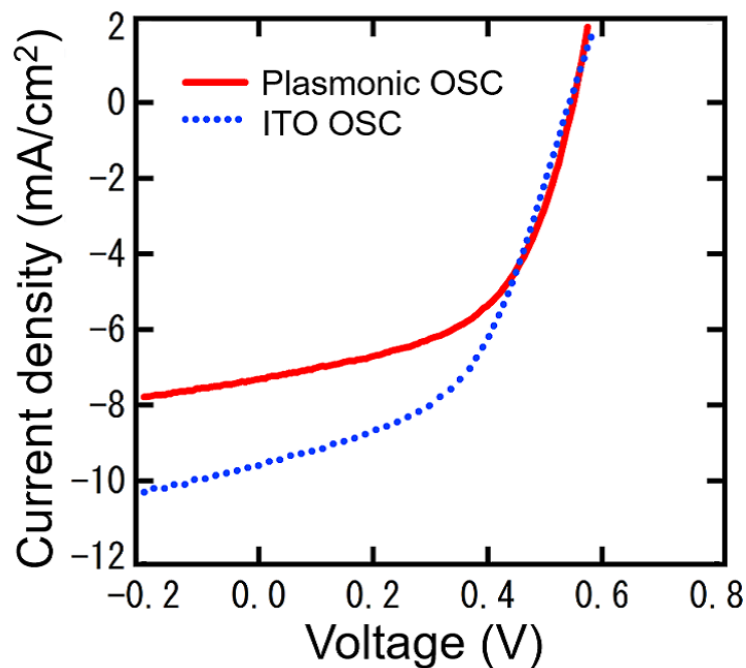


図 5.19: プラズモニック太陽電池と ITO を用いた太陽電池の代表的な I-V 特性。

し、後方散乱光はガラス基板側へ散乱される光をさす。4.3 節ではプラズモニック電極の光学特性として透過率 T 、反射率 R および消衰率 E の測定結果を示したが、表面プラズモンによる発電の原理を詳しく知るためにあらためてプラズモニック電極の光学特性を調査した。

消衰率は金属による吸収とプラズモンの再輻射および電極の表面粗さ (RMS 粗さ=12.1 nm) による散乱を含んでおり、プラズモニック電極の透過率と反射率の和を 1 から引くことで求めた。ここで消衰率を吸収率と散乱の割合に分離し、さらに散乱の割合を前方散乱 S_{front} と後方散乱 S_{back} に分離するために 3.2.4 項に示す方法で積分球を用いてプラズモニック電極の透過率と反射率を測定した。ここで測定された透過率 T_{IS} は透過光と前方散乱光の割合の和であり、一方で反射率 R_{IS} は反射光と後方散乱光の割合の和であるためそれぞれ次式で表すことができる。

$$T_{\text{IS}} = T + S_{\text{front}} \quad (5.15)$$

$$R_{\text{IS}} = R + S_{\text{back}} \quad (5.16)$$

ここで積分球を用いて測定した透過率 T_{IS} および反射率 R_{IS} から積分球を用いずに測定した透過率 T および反射率 R を引くことによって前方散乱および後方散乱した光の割合を求め

ることができる。

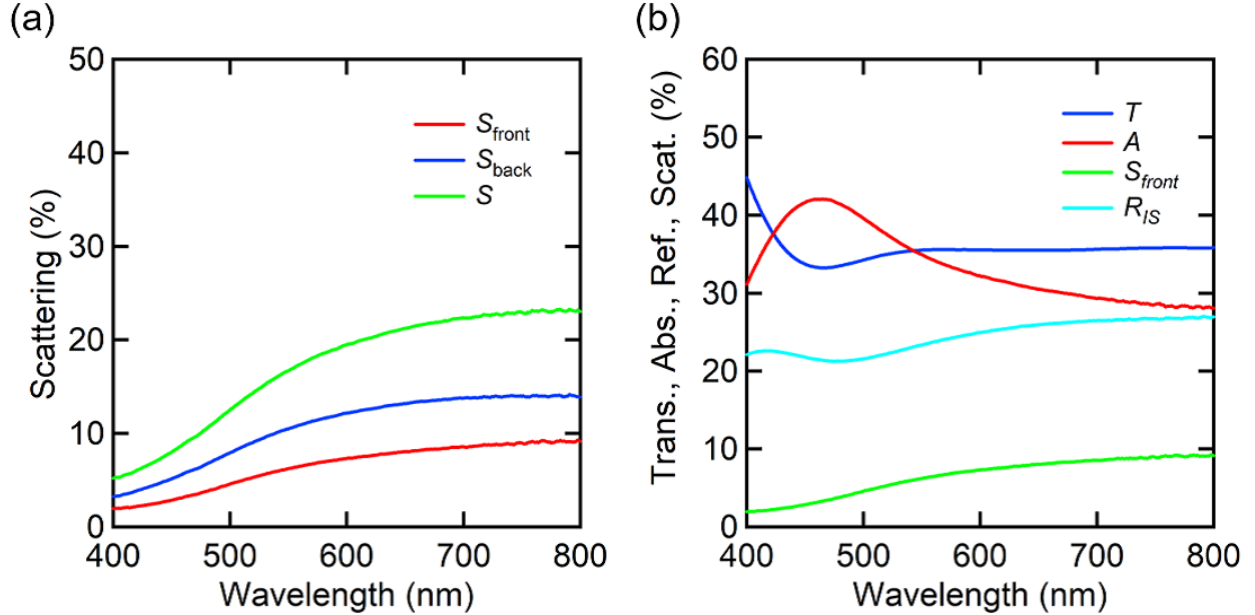


図 5.20: 膜厚 30 nm のプラズモニック電極の (a) 前方散乱および後方散乱した光の割合と両者の和。 (b) 透過率、吸収率、前方散乱の割合および反射率と後方散乱の割合の和。

図 5.20(a) に膜厚 30 nm のプラズモニック電極の前方散乱および後方散乱した光の割合と両者の和を示す。波長が長くなるにつれて前方散乱および後方散乱のいずれも増大した。前方散乱は後方散乱よりも小さく、活性層の吸収が強い波長 500 nm においてそれぞれ 4.6% および 7.9% であった。ここで消衰率は前方散乱、後方散乱および吸収の割合の和であるので、吸収率 A は次式によって求められる。

$$A = E - (S_{\text{front}} + S_{\text{back}}) \quad (5.17)$$

図 5.20(b) に膜厚 30 nm のプラズモニック電極の透過率 T 、吸収率 A 、前方散乱の割合 S_{front} および反射と後方散乱の割合の和 R_{IS} を示す。プラズモニック電極は可視域において 30–40% の吸収率を有する。また透過率約 35% および前方散乱光である 5–10% の光も発電に寄与する。一方で 20% 強の入射光は反射または後方散乱され、発電には全く寄与しない。

しかしここで得られた吸収率はプラズモニック電極と空気の界面で励起された表面プラズモンがプラズモニック電極に吸収されたものであり、プラズモニック太陽電池において入射光の 30–40% が表面プラズモンに変換されて活性層に吸収されることを保証するものではない。とくにプラズモニック太陽電池ではプラズモニック電極と活性層の間に膜厚 26 nm の TiO_2 薄膜が存在しているため、表面プラズモンがこれを買いて活性層に到達している事

が必要である。これを確かめるために FDTD 計算による解析を行った。図 5.21(a) に直径 100 nm のひとつの円開孔を有する膜厚 30 nm の銀薄膜の吸収断面積と散乱断面積の計算結果を示す。入射側と透過側はそれぞれガラス基板と TiO_2 で、 TiO_2 の誘電関数は Borgogno らの値を用いた [114]。波長 920 nm に双極子モードの局在表面プラズモンの再輻射による散乱のピークが観測された。一方で活性層の吸収領域である波長 400–600 nm では吸収および散乱ともに多数のピークが観測された。これは開孔によって励起される表面プラズモンの高調波であると推測したが、この領域についてより詳しく調べるために電場の振幅分布の計算を行った。図 5.21(b) および (c) にガラス側から波長 523 nm の x 偏光を入射したときの x 方向および z 方向の電場 (E_x および E_z) の振幅分布の計算結果を示す。計算では透過側は無限厚の TiO_2 であるが、橙色の線で銀薄膜に膜厚 26 nm の TiO_2 薄膜を製膜したときの TiO_2 の表面を示した。 E_x の結果から開孔付近に強く局在する電場と透過光が観測された。 E_z は入射光に含まれない成分の電場なので、これらの光は開孔が存在することによって発生した光の電場である。開孔付近に局在型表面プラズモンと思われる電場が局在しており、 TiO_2 側に放射状に広がっている。この結果から膜厚 26 nm の TiO_2 薄膜を貫いて活性層に到達していることがわかり、プラズモニック電極によって励起された局在型表面プラズモンが活性層において吸収されたことが示された。一方で銀薄膜と TiO_2 の界面に伝搬型表面プラズモンのようなものが確認できることから、短波長側における振る舞いが単なる高調波ではなく複雑なものであることがわかった。

また ITO 電極の光学特性についても調査を行った。図 5.22(a) に膜厚 100 nm の ITO 電極の AFM 像を示す。ITO は多結晶のセラミックであり、微細な結晶粒の集まりが細かな凹凸を形成していることが確認できる。しかしこのときの RMS 粗さは 2.45 nm であり、プラズモニック電極と比較するとわずかな高さの凹凸であった。図 5.22(b) に膜厚 100 nm の ITO 電極の透過率 T 、吸収率 A 、前方散乱の割合 S_{front} および反射と後方散乱の割合の和 R_{IS} を示す。前方散乱および後方散乱はほとんどゼロであった。そのため R_{IS} は反射率の値が支配的である。また可視の全領域にわたって透過率は 90%程度と高く、吸収率は 5%以下と低かった。

これらの結果からプラズモニック電極では主に透過光と励起された表面プラズモンが活性層における光吸収に大きく貢献していることがわかった。一方でそれらと比較すると前方散乱光の割合は高くなく、それと比較してむしろ太陽電池の発電に関して損失となる後方散乱の割合がわずかに上回っていた。ITO 電極は散乱がほとんどゼロであり、透過光のみによって発電を誘起していた。

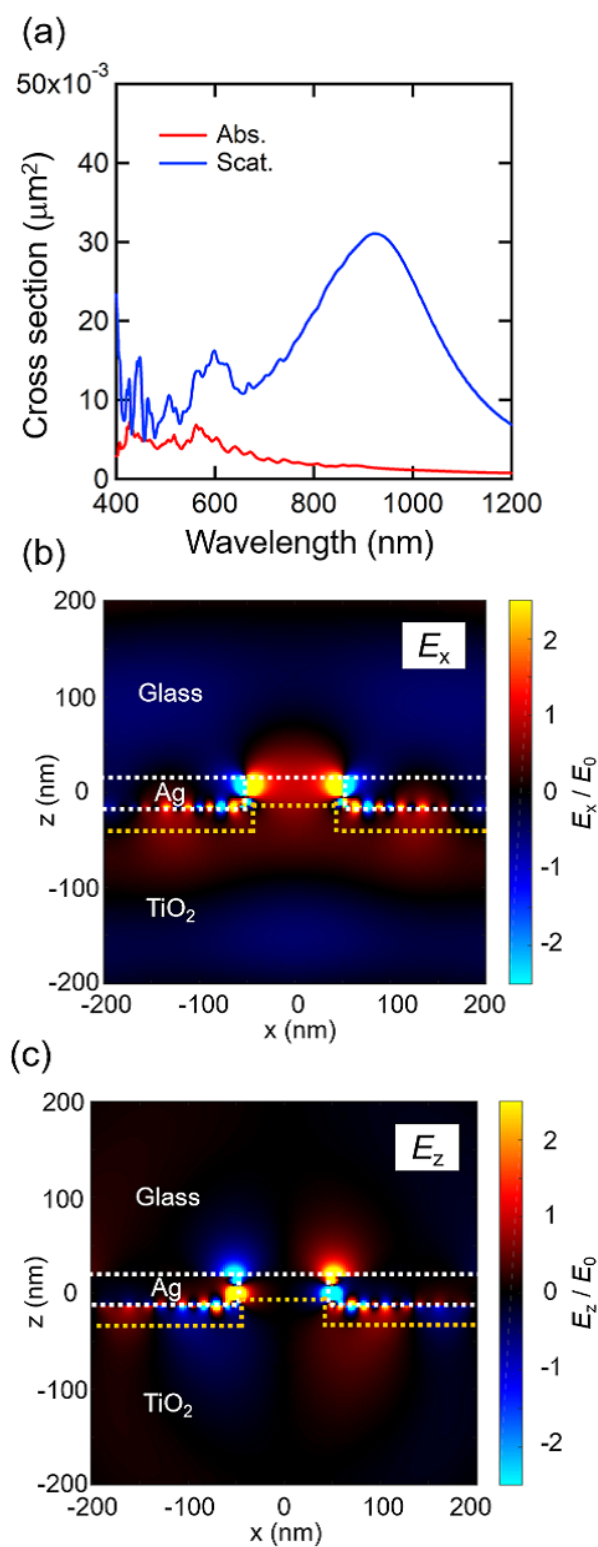


図 5.21: 直径 100 nm のひとつの円開孔を有する膜厚 30 nm の銀薄膜の (a) 吸収断面積と散乱断面積と (b) E_x および (c) E_z の分布の計算結果。橙色の線は銀薄膜上に膜厚 26 nm の TiO_2 薄膜を製膜したときの表面を表している。

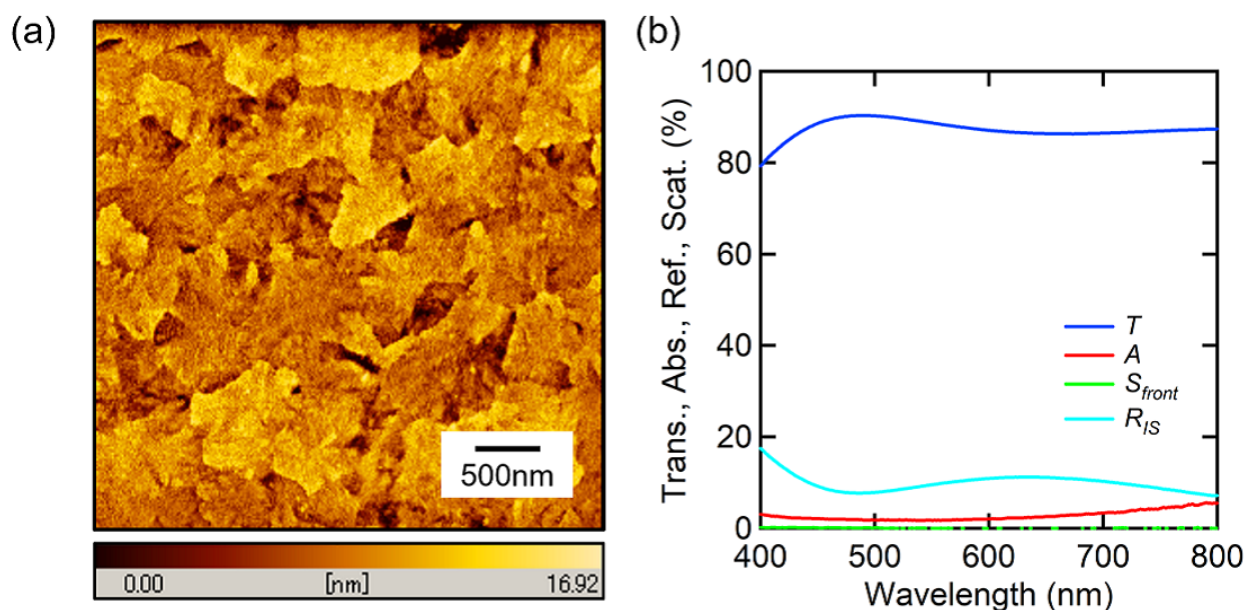


図 5.22: 膜厚 100 nm の ITO 電極の (a)AFM 像および (b) 透過率、吸収率、前方散乱の割合および反射率と後方散乱の割合の和。

5.5.3 外部量子効率の測定結果

5.5.1 項と同じ条件で作製したプラズモニック太陽電池と ITO を用いた太陽電池の EQE の測定を行った。その結果を図 5.23 に示す。この時の両方の太陽電池の I-V 特性を表 5.23 に示す。プラズモニック太陽電池の EQE(EQE_{PL1}) は ITO を用いた太陽電池の EQE(EQE_{ITO1}) よりも全体的に低い値を示した。しかし、波長 400 nm 近傍および 620 nm 以上の領域において EQE_{PL1} は EQE_{ITO1} よりも高い値を示した。

表 5.23: EQE 測定に用いたプラズモニック太陽電池と ITO を用いた太陽電池の I-V 特性の測定結果。ピンホールを用いずに測定した。

	プラズモニック太陽電池	ITO を用いた太陽電池
$V_{oc}(mV)$	545	517
$J_{sc}(mA/cm^2)$	6.06	8.57
FF(%)	61.7	47.0
$\eta(\%)$	2.04	2.08

次に測定されたプラズモニック太陽電池と ITO を用いた太陽電池の EQE について考察する。EQE の測定の時に直径 1 mm のピンホールから分光した光を入射したが、このときに太陽電池の同じ素子の中でも光を照射する位置を変えることで $\pm 10\%$ ほど J_{sc} が変わること

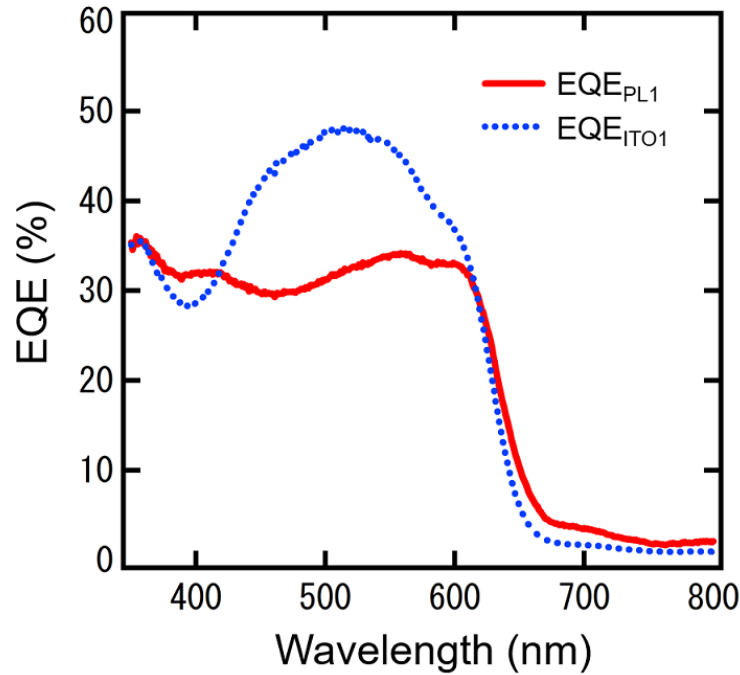


図 5.23: プラズモニック太陽電池と ITO を用いた太陽電池の EQE。

を確認している。これはスピンコートによる成膜において膜厚が場所によって不均一であることと、凝集物などの塗布欠陥が原因であると考ええる。

そこで素子内での測定位置の変化に対する EQE のばらつきを平均化するため、素子内の EQE スペクトルの形状は位置に依存せず、その値のみが光照射の位置に依存すると仮定して EQE スペクトルの値を補正した。すなわち測定した EQE から J_{sc} を計算し、表 5.22 に示した J_{sc} の値となるように EQE スペクトルを補正した。まずはじめに図 5.23 に示した EQE に 1SUN における照射強度を用いて各波長における単位面積および時間当たりの入射した光子数 N_p を求めた。この計算を行うために I-V 測定において照射された疑似太陽光の強度スペクトルが必要であるが、分光器を通して出射された単色光の強度スペクトルは分光器の回折効率の波長依存性に影響を受けているため直接計算に用いることはできない。そこで本研究ではエアマス 1.5 および 1SUN の地上標準スペクトルを代わりに用いて計算を行った。図 5.24 に計算に使用した 1SUN の照射強度のスペクトルを示す [115]。用いる照射強度 P_{in} の次元は $W \cdot m^{-2}$ であるが、 $1(W) = 1/1.6 \times 10^{-19} (eV \cdot s^{-1})$ であることを用いて eV で表した単位面積および単位時間当たりの照射エネルギー $E_{in} (eV \cdot s^{-1} \cdot m^{-2})$ を

$$E_{in} = \frac{P_{in}}{1.6 \times 10^{-19}} \quad (5.18)$$

によって求めた。入射光の波長を $\lambda(\text{nm})$ とすると、光子1つ当たりのエネルギーは $1240/\lambda(\text{eV})$ であるので、

$$N_p = \frac{E_{\text{in}}}{1240/\lambda} \quad (5.19)$$

によって、単位面積および単位時間あたりに入射する光子数 $N_p(\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2})$ を求めることができる。ここで EQE は入射した光子の数に対して生成された電子の数の割合であるので、次式によって生成される電子の数 $N_e(\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2})$ を求めることができる。

$$N_e = N_p \times \text{EQE} \quad (5.20)$$

1つの電子が有する電荷は $1.60 \times 10^{-19}(\text{C})$ であり、 $1(\text{C/s})=1(\text{A})$ であることを用いると、短絡電流密度 $J_{\text{sc}}(\text{A} \cdot \text{m}^{-2})$ は

$$J_{\text{sc}} = \int_{320}^{800} N_e d\lambda \times 1.60 \times 10^{-19} \quad (5.21)$$

と算出することができる。

表 5.24 に表 5.22 におけるそれぞれの太陽電池の J_{sc} の平均 (J_{PL1} および J_{ITO1}) および EQE から計算したそれぞれの太陽電池の J_{sc} (J_{PL2} および J_{ITO2}) を示す。表にはさらにプラズモニック太陽電池の J_{sc} を ITO を用いた太陽電池の J_{sc} で割った値を示した。

表 5.24: 測定された EQE と 1SUN の照射強度を用いて計算した J_{sc} 。

	平均 (J_{PL1} , J_{ITO1})	EQE から計算した J_{sc} (J_{PL2} , J_{ITO2})
プラズモニック (mA/cm^2)	7.26	7.04
ITO(mA/cm^2)	9.20	8.36
プラズモニック/ITO(%)	78.9	84.2

表 5.24 より、EQE から計算したそれぞれの太陽電池の J_{sc} は表 5.22 で示した平均の J_{sc} や EQE の測定に用いた試料の I-V 測定によって得た J_{sc} とは異なり、またそれらの比率も異なっていた。そこで EQE から算出した J_{sc} を表 5.22 で示した平均の J_{sc} と等しくするために、プラズモニック太陽電池と ITO を用いた太陽電池の EQE の値の補正を行った。ここで表 5.22 で示したプラズモニック太陽電池と ITO を用いた太陽電池の平均の J_{sc} を J_{PL1} および J_{ITO1} とし、EQE から算出された J_{sc} をそれぞれ J_{PL2} および J_{ITO2} とする。補正前と補正後の EQE をそれぞれ添え字で 1 および 2 とし、プラズモニック太陽電池と ITO を用いた太陽電池の EQE をそれぞれ EQE_{PL1} 、 EQE_{PL2} 、 EQE_{ITO1} および EQE_{ITO2} と示した。補

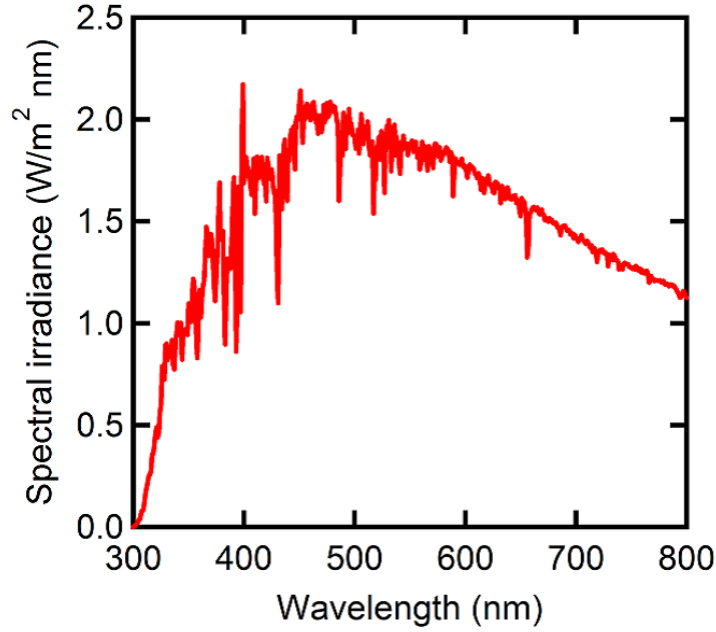


図 5.24: AM1.5、1SUN の太陽光の強度スペクトル [115]。

正後である EQE_{PL2} と EQE_{ITO2} は次式であらわされる。

$$EQE_{PL2} = EQE_{PL1} \times \frac{J_{PL1}}{J_{PL2}} = EQE_{PL1} \times 1.03 \quad (5.22)$$

$$EQE_{ITO2} = EQE_{ITO1} \times \frac{J_{ITO1}}{J_{ITO2}} = EQE_{ITO1} \times 1.10 \quad (5.23)$$

図 5.25(b) に補正したプラズモニック太陽電池と ITO を用いた太陽電池の EQE を示す。プラズモニック太陽電池の $J_{sc}(=7.26 \text{ mA/cm}^2)$ は ITO を用いた太陽電池の $J_{sc}(=9.20 \text{ mA/cm}^2)$ よりも低いために、 J_{sc} によって計算される EQE では全体的に EQE_{PL2} が EQE_{ITO2} よりも低くなっている。しかし、波長 400 nm 付近および 620 nm 以上でプラズモニック太陽電池の EQE は ITO を用いた太陽電池の EQE より高い値を示している。

次にプラズモニック太陽電池における表面プラズモンの発電への寄与を考察した。まず、プラズモニック太陽電池における透過光のみによる発電の寄与を考える。膜厚 30 nm のプラズモニック電極と膜厚 100 nm の ITO 電極の透過率をそれぞれ T_{PL} および T_{ITO} とすると、プラズモニック太陽電池における透過光のみによる EQE への寄与 (EQE_{PLT}) は次式で与え

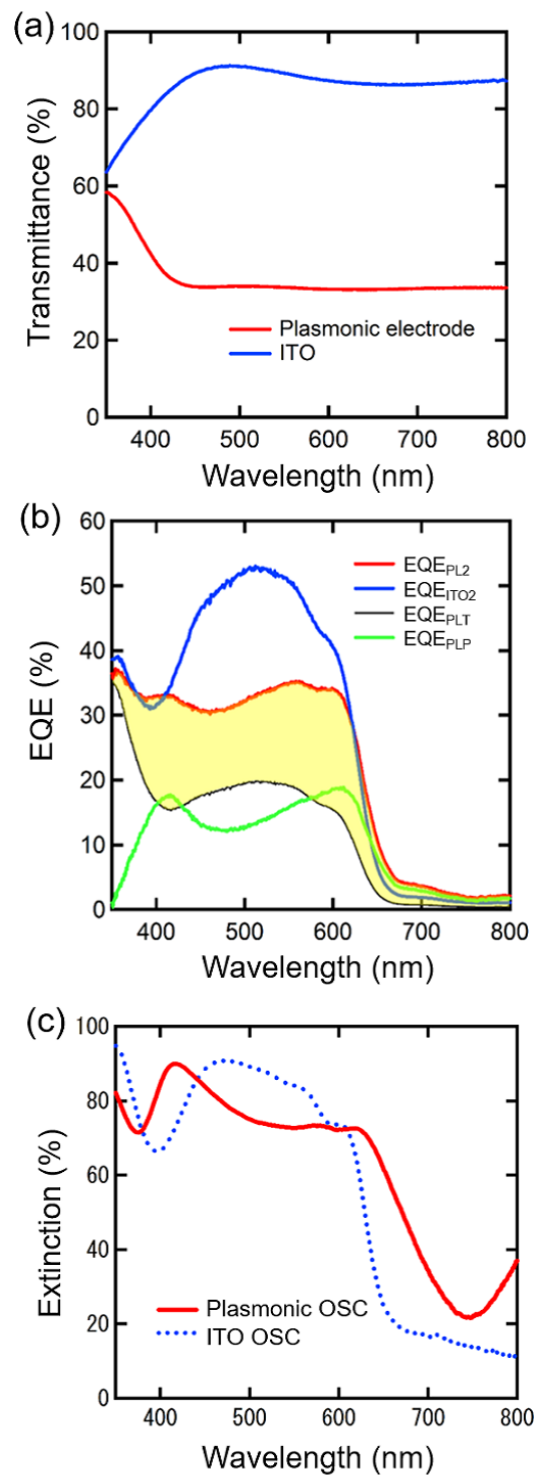


図 5.25: (a) ガラス基板上の膜厚 30 nm のプラズモニック電極と膜厚 100 nm の ITO の透過率。(b) 実際に測定されたプラズモニック太陽電池 (赤) と ITO を用いた太陽電池 (青) の EQE。プラズモニック太陽電池における透過光による EQE(黒) と表面プラズモンによる EQE(緑)。(c) プラズモニック太陽電池と ITO を用いた太陽電池の消衰率。

られる。

$$EQE_{\text{PLT}} = EQE_{\text{ITO2}} \times \frac{T_{\text{PL}}}{T_{\text{ITO}}} \quad (5.24)$$

この時に用いた膜厚 30 nm のプラズモニック電極と膜厚 100 nm の ITO 電極の透過スペクトルを図 5.25(a) に、算出したプラズモニック太陽電池の EQE を図 5.25(b) に示す。つまり図 5.25(b) において、赤色の線で示される実際に測定されたプラズモニック太陽電池の EQE と黒色の線で示されるプラズモニック太陽電池における透過光のみによる EQE との差である黄色で塗りつぶされた部分が表面プラズモンによる EQE への寄与 (EQE_{PLP}) だと考えることができる (緑色の線参照)。全波長域において表面プラズモンの効果により EQE が大きく増強されていることがわかる。中でも活性層の吸収が乏しい波長 400 nm および 620 nm 近傍において表面プラズモンによる顕著な発電増強が確認できる。

プラズモニック太陽電池と ITO を用いた有機太陽電池の消衰率を測定した。図 5.25(c) に消衰スペクトルの測定結果を示す。ITO を用いた有機太陽電池では、入射側の ITO 電極が可視域において透明であるために活性層による吸収が支配的である。そのため、吸収スペクトルは活性層である P3HT:PCBM の吸収スペクトルに強く依存している。一方でプラズモニック太陽電池では波長 400 nm および 610 nm 以上において ITO を用いた太陽電池よりも高い消衰率を示した。この波長領域は図 5.25(b) に示した表面プラズモンによる発電への寄与のピークの位置とほとんど一致している。これらの結果から表面プラズモンによって活性層における光吸収が増強され、発電に大きく寄与していることが確認できた。

5.5.4 プラズモニック太陽電池における光吸収の分離

プラズモニック太陽電池における光吸収を活性層と金属による寄与に分離した。式 (5.10) を用いて計算したプラズモニック太陽電池と ITO を用いた太陽電池の IQE スペクトルを図 5.26(a) に示す。プラズモニック太陽電池における吸収は表面プラズモンの励起に伴う金属による吸収も含まれるので、ここで示した IQE は活性層が吸収した電子数に対する生成電子数ではなく、みかけの IQE である。一方で ITO を用いた太陽電池では ITO と TiO_2 が可視域で透明であることから、光吸収は主に活性層によるものである。ここで ITO を用いた太陽電池における光吸収がすべて活性層によるものと仮定すると、算出した IQE を活性層が吸収した光子数に対する生成電子数の割合 (η_{active}) とみなすことができる。

$$\eta_{\text{active}} = \frac{EQE_{\text{ITO2}}}{A_{\text{ITO}}} \quad (5.25)$$

ここで A_{ITO} は ITO を用いた太陽電池の吸収率である。プラズモニック太陽電池において単位時間および面積に実際に生成された電子数 $N_{\text{ePL}}(\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2})$ は単位時間および面積に照射された光子数 $N_{\text{p}}(\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2})$ を用いて

$$N_{\text{ePL}} = EQE_{\text{PL2}} \times N_{\text{p}} \quad (5.26)$$

と表され、プラズモニック太陽電池の活性層によって単位時間および面積に吸収された光子数 $N_{\text{active}}(\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2})$ は

$$N_{\text{active}} = \frac{N_{\text{ePL}}}{\eta_{\text{active}}} \quad (5.27)$$

と表すことができる。ここでプラズモニック太陽電池が単位時間および面積あたりに吸収したすべての光子数 $N_{\text{PL}}(\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2})$ はプラズモニック太陽電池の吸収率 A_{PL} を用いて

$$N_{\text{PL}} = N_{\text{p}} \times A_{\text{PL}} \quad (5.28)$$

と表せる。ここでプラズモニック太陽電池において金属と活性層のみが光を吸収すると考えると、吸収されたすべての光子数 $N_{\text{PL}}(\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2})$ とそのうちの活性層だけに吸収された光子数 $N_{\text{active}}(\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2})$ の差が、プラズモニック太陽電池において金属によって吸収された光子数 $N_{\text{metal}}(\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2})$ である。つまりプラズモニック太陽電池の活性層における吸収率 A_{active} と金属における吸収率 A_{metal} はそれぞれ

$$A_{\text{active}} = \frac{N_{\text{active}}}{N_{\text{p}}} \quad (5.29)$$

$$A_{\text{metal}} = \frac{N_{\text{metal}}}{N_{\text{p}}} = \frac{N_{\text{PL}} - N_{\text{active}}}{N_{\text{p}}} \quad (5.30)$$

によって表される。

プラズモニック太陽電池の活性層と金属それぞれにおける吸収スペクトルの計算結果を図 5.26(b) に示す。活性層の吸収帯域である波長 730 nm 以下の領域において、活性層は銀の 2–7 倍の吸収を示した。一方で一部の領域において銀の吸収は負の値となった。これは計算では ITO を用いた太陽電池において活性層のみが光を吸収すると仮定したが、実際には正極である銀による吸収や波長 400 nm 以下では TiO_2 による吸収があるためである。このことからプラズモニック太陽電池の活性層における吸収は波長 400 nm 以下および 700 nm 近傍で実際よりも大きく見積もられ、その領域において銀による吸収率は負となった。つまり本計

算は活性層の吸収領域が強く、なおかつ他の層による吸収がほとんどない波長 400–650 nm において妥当性を有する。一方で活性層の吸収端である波長 730 nm 以上の領域においてもわずかな発電が観測された。これは金属電極が光を吸収することによるホットキャリアの生成によるものと考えられる [10, 116]。

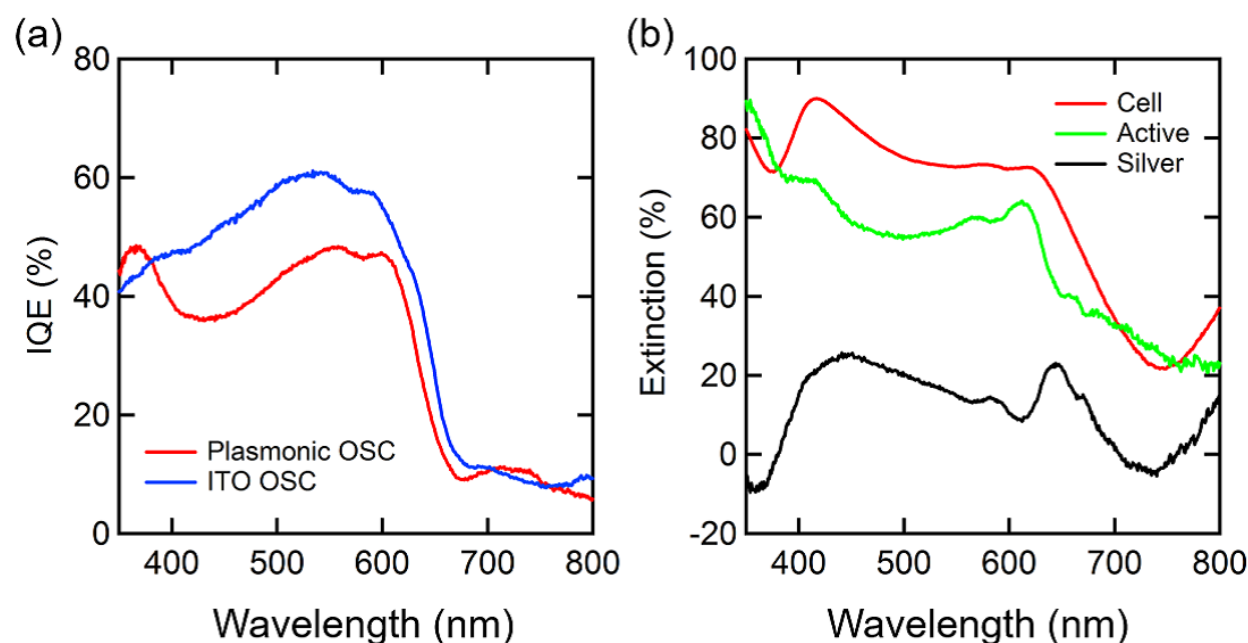


図 5.26: (a) プラズモニック太陽電池と ITO を用いた太陽電池の IQE スペクトル。(b) プラズモニック太陽電池の活性層と銀電極のそれぞれに関する吸収スペクトルの計算結果。比較のため、プラズモニック太陽電池の吸収スペクトルの測定結果も示す。

5.6 まとめ

本章ではプラズモニック電極を入射側の電極に導入した有機太陽電池であるプラズモニック太陽電池を作製し、従来の ITO 電極を用いた太陽電池と比較した。プラズモニック太陽電池の変換効率は ITO 電極を用いたものに匹敵し、表面プラズモンによる発電への大きな寄与を示した。プラズモニック電極の詳しい光学特性の測定と解析の結果、発電への寄与は透過光と励起された表面プラズモンが支配的であることがわかった。一方で散乱光による発電への寄与は比較的小さいことが示された。EQE の測定の結果からプラズモニック太陽電池における発電の約半分が表面プラズモンの貢献であるということがわかった。

第6章 シアニン色素を用いた表面励起子 ポラリトン

本章ではシアニン色素と空気の界面における表面励起子ポラリトンの観測について述べる。まず試料の作製方法について説明し、測定した吸収スペクトルに対してフィッティングを行うことで用いた色素の誘電関数を求めた。Kretschmann–Raether 配置における反射光強度の入射角度依存性を測定し、計算結果との比較を行った。また将来的な吸収帯域の広帯域化のために、ローレンツモデルを用いて適した材料のパラメータおよび光学特性を探索した。

なお本章に示す結果は以下の論文において報告した。Kentaro Takatori, Takayuki Okamoto, Koji Ishibashi, and Ruggero Micheletto, “Surface exciton polaritons supported by a J-aggregate-dye/air interface at room temperature,” *Opt. Lett.* **42**, 3876–3879 (2017). DOI:10.1364/OL.42.003876

6.1 有機色素による表面励起子ポラリトン

これまでの章において述べた表面プラズモンポラリトンは表面電磁波と電子の集団振動による結合であり、高い自由電子密度を有する金属材料の表面に担持される。一方で金属以外の材料においても、励起子やフォノンといった素励起と表面電磁波が結合することによって生じる表面ポラリトンを観測することができる。そもそも2つの物質の平坦な界面においてポラリトンが生じるためには、まず表面電磁波と素励起による振動が空間的に重なり、それに加えて TM 波および TE 波に対してそれぞれ次の条件を満たすことが必要である [1]。

$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = -\frac{k_{z1}}{k_{z2}} \quad (\text{TM 波}) \quad (6.1)$$

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = -\frac{k_{z1}}{k_{z2}} \quad (\text{TE 波}) \quad (6.2)$$

ここで ϵ_j および μ_j は物質の比誘電率および比透磁率である。 $k_{z,j}$ は界面法線方向の波数であり接線方向の波数（面内波数）と角周波数をそれぞれ k_x および ω として $k_{z,j}^2 = \epsilon_j(\omega/c)^2 - k_x^2$ で表される。これらの式から表面波が存在するためにはどちらか一方の比誘電率または比透磁率が負でなければならないことがわかる。光の領域では一般的に $\mu=1$ であるので、どちらか一方の物質の誘電率が負であるときにそれらの界面に表面波が存在できることがわかる。プラズモンによって誘電率が負になる場合に生じる表面電磁波は表面プラズモンポラリトンと呼ばれ、励起子やフォノンによって誘電率が負になる場合はそれぞれ表面励起子ポラリトン [117–121] や表面フォノンポラリトン [122] と呼ばれる。

本章では有機非晶質材料である 5,6-Dichloro-2-[[5,6-dichloro-1-ethyl-3-(4-sulfobutyl)-benzimidazol-2-ylidene]-propenyl]-1-ethyl-3-(4-sulfobutyl)-benzimidazolium hydroxide (TDBC) を用いて、空気と TDBC 界面における表面励起子ポラリトンを観測した。図 6.1 に TDBC の化学式を示す。TDBC は色素増感太陽電池において光吸収を担う材料として用いられるシアニン色素の一種である [123, 124]。TDBC と誘電体の界面における表面励起子ポラリトンを励起することで、色素本来の光吸収に加えて表面励起子ポラリトンによる光吸収を誘起することができる。さらに 2 章で述べた考えに基づいて表面励起子ポラリトンにおける光吸収を広帯域化することができれば、例えば色素増感太陽電池における光吸収を増強し、その性能向上が期待できる。しかし現在まで無機および有機結晶材料界面における表面励起子ポラリトンの観測は報告されているが、有機非晶質材料の界面におけるそれは著者の知る限り報告されていない。そこで本研究では将来的なデバイスへの応用のために、TDBC と空気の界面において励起される表面励起子ポラリトンの基礎的な特性を調査する。

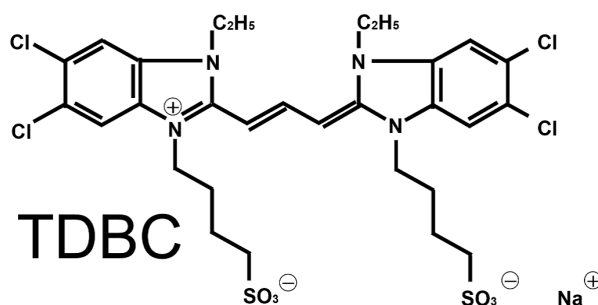


図 6.1: TDBC の化学式。

表面励起子ポラリトンは 2 つの媒質の界面を伝搬する表面電磁波で、これまでに様々な無機結晶および有機結晶界面において実験的に観測されている [117–121]。これらの物質に共通することは励起子が強い振動子強度を持つことであり、これによって電場と強く結合することができる。無機結晶物質の励起子はワニエ励起子と呼ばれ、その束縛エネルギー (0.01eV)

は室温における熱エネルギー (0.025 eV) よりも低いため、表面励起子ポラリトンの観測には低温の環境が要求される [125]。それに対し、有機物の励起子のふるまいはフレンケル励起子で記述され、室温の熱エネルギーよりも高い束縛エネルギー (0.1–1 eV) を有する。実際に有機結晶材料界面での表面励起子ポラリトンの観測も報告されており、室温での測定も報告されている [125]。

シアニン色素は水などの極性溶媒中で容易に J 会合体を形成する。これによって単量体のときよりも長波長側に J バンドと呼ばれる線幅が狭い吸収バンドが現れ、非常に強い吸収を示すことが特徴である [126–128]。そのため、TDBC は非常に強い振動子強度を持ち、電場と強く結合することができるため、表面プラズモンとの結合において大きい真空ラビ分裂が観測されている [129–131]。Bellessa ら [132] は銀と TDBC の界面におけるプラズモンと励起子の強結合の観測を報告している。J 会合体中では分子間の双極子・双極子相互作用により束縛エネルギーの高いフレンケル励起子となり、室温での観測を可能とする。また TDBC は本研究にて主に取り扱った表面プラズモンを励起するための材料と比較してもいくつかの特長を有する。表面プラズモンの担持のために一般的には金や銀などの貴金属が用いられるが、高価であり、成膜のために蒸着やスパッタなどの真空のプロセスを必要とする。一方で TDBC は水溶液からキャストやディップといった比較的簡単な方法によりどのような表面形状を持つ物質にも塗布でき、また低コストであるという利点を持つ。

6.2 TDBC の吸収スペクトルと誘電関数

本節では TDBC 薄膜の吸収スペクトルを測定し、ローレンツ振動子を用いた誘電関数モデルをフィッティングすることで TDBC の誘電関数を求めた。まず試料の作製および膜厚の測定方法について述べる。つぎに測定した吸収スペクトルとフィッティングによって求めた誘電関数を示す。

6.2.1 試料の作製方法

純水 1 mL に対して 22.9 mg の TDBC (Few Chemicals, Water soluble Cyanine Dyes–S0046) を溶解し、30 mmol/L の TDBC 溶液を作製した。溶液はスターラーを用いて十分に攪拌してから用いた。スライドガラス (松浪, S1112) をダイヤモンドカッターを用いて 2 つに割り、アセトン、2-プロパノール、純水の順にそれぞれ 15 分間超音波洗浄を行った。洗浄後の基板に窒素ガスを吹き付け、十分に乾燥させた。次に UV/O₃ 洗浄機 (ウシオ電機、H0017) を用いて 90 秒間洗浄を行った。このとき紫外線照射窓と基板表面の距離を 1 mm 以

下とした。次に硫酸（和光純薬、試薬特級、～95%）と過酸化水素（和光純薬、試薬特級、～30%）を 3:1 で混合したピラニア溶液に洗浄した基板を 30 秒浸し、引き上げた後に純水で十分にリンスを行った後、窒素ガスにより乾燥させた。次に TDBC 溶液をスピンコーター（MIKASA、1H-D3）によって基板に塗布した。

6.2.2 膜厚の測定

製膜した TDBC 薄膜の膜厚の測定を試みた。しかし TDBC は粘着性があるためにカッターによってガラス基板から完全に剥離することができなかった。図 6.2 に AFM（Keyence、VN-8010）による TDBC 薄膜の膜厚の測定の一例と、比較のために金属薄膜の測定の例を示す。金属薄膜ではカッターによって剥離された部分が平坦になっており、ガラス基板が完全に露出しているために段差を測定することができる。一方で TDBC では細かな凹凸が確認でき、ガラス基板から完全に剥離できていないために段差を正確に測定することができなかった。

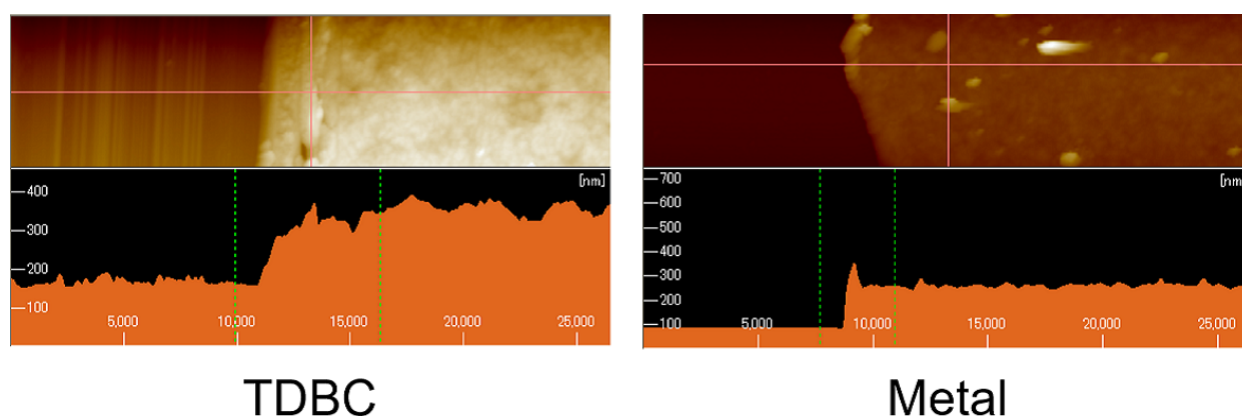


図 6.2: AFM を用いた TDBC 薄膜と金属薄膜の膜厚測定の実例。

そこで膜厚を測定するために構造を工夫した試料を作製した。試料の模式図を図 6.3(a) に示す。まずカッターによって薄膜をガラス基板から剥離しやすくするために、ガラス基板に Polyvinyl alcohol(PVA) を製膜した。次にガラス基板に近い表面状態を用意するために SiO_2 をスパッタし、それら 2 層にカッターで傷をつけて段差を測定した。その後 SiO_2 上に TDBC をスピンコート塗布し、3 層の段差を測定した。これら 2 つの段差の差から TDBC 薄膜の膜厚を算出した。

詳細な試料作製条件について述べる。まず PVA（Aldrich）を純水に質量比 1% で混合し、ホットプレートで 100°C にて 1 日攪拌し、溶解した。洗浄したガラス基板に PVA 溶液を 1

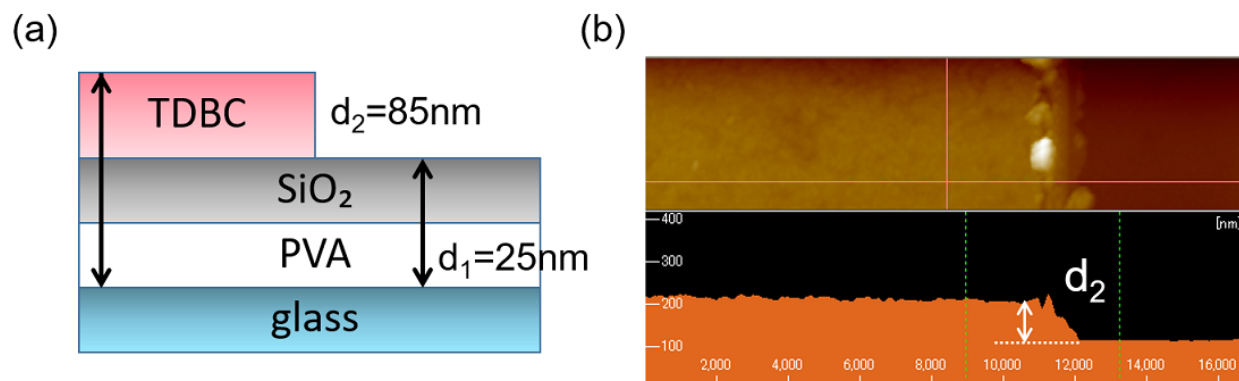


図 6.3: (a)TDBC 薄膜の膜厚測定のための試料と (b) その試料の膜厚測定の断面図。

段階目に 500 rpm で 5 秒、2 段階目に 1000 rpm で 30 秒でスピコートした。次にアルバック社製の RFP-1SH を用いて SiO_2 をアルゴンスパッタした。 5.0×10^{-5} Torr 程度の真空状態にしたチャンバーにアルゴンガスを注入し、 5.0×10^{-3} Torr に保った状態で、50 W の電力で 5 分間放電しスパッタを行った。このとき放電の電力が強いと PVA が損傷してしまうので気を付けなければならない。製膜した PVA/ SiO_2 の膜厚は 25 nm であった。PVA を堆積しているため洗浄は行わずに TDBC 溶液をスピコート塗布した。このとき 1 段階目は 500 rpm で 10 秒間、2 段階目は 2000 rpm で 30 秒間回転させた。図 6.3(b) に PVA/ SiO_2 /TDBC 薄膜の 3 層の段差測定の断面図を示す。PVA によって基板からきれいに剥離することができた。このとき TDBC 薄膜の膜厚は 60 nm であった。

6.2.3 吸収スペクトルと誘電関数

6.2.2 項において作製した試料の吸収スペクトルを図 6.4(a) に示す。TDBC 薄膜の吸収スペクトルは波長 588 nm にピークを示し、スペクトルの線幅が狭く吸収が強い J 会合体の特徴を示している。波長 530 nm 付近にモノマーによる吸収が表れている [128]。図 6.4(b) に、測定された吸収スペクトルに次に示す 5 つのローレンツ振動子からなる誘電関数モデル

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^5 \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega}, \quad (6.3)$$

をフィッティングすることで求めた TDBC 薄膜の誘電関数の実部と虚部を示す。このとき PVA と SiO_2 の屈折率はガラス基板と同じ屈折率を持つと仮定してフィッティングを行った。表 6.1 にフィッティングによって得られたパラメータを示す。 $\epsilon_{\infty} = 1$ と比較して $\epsilon_{\infty} = 0$ としたほうがより良いフィッティング結果が得られた。波長 463–589 nm の領域で TDBC 薄膜

の誘電率の実部が -1 以下になり、この領域において TDBC/空気界面における表面励起子ポラリトンの存在条件を満たしている。

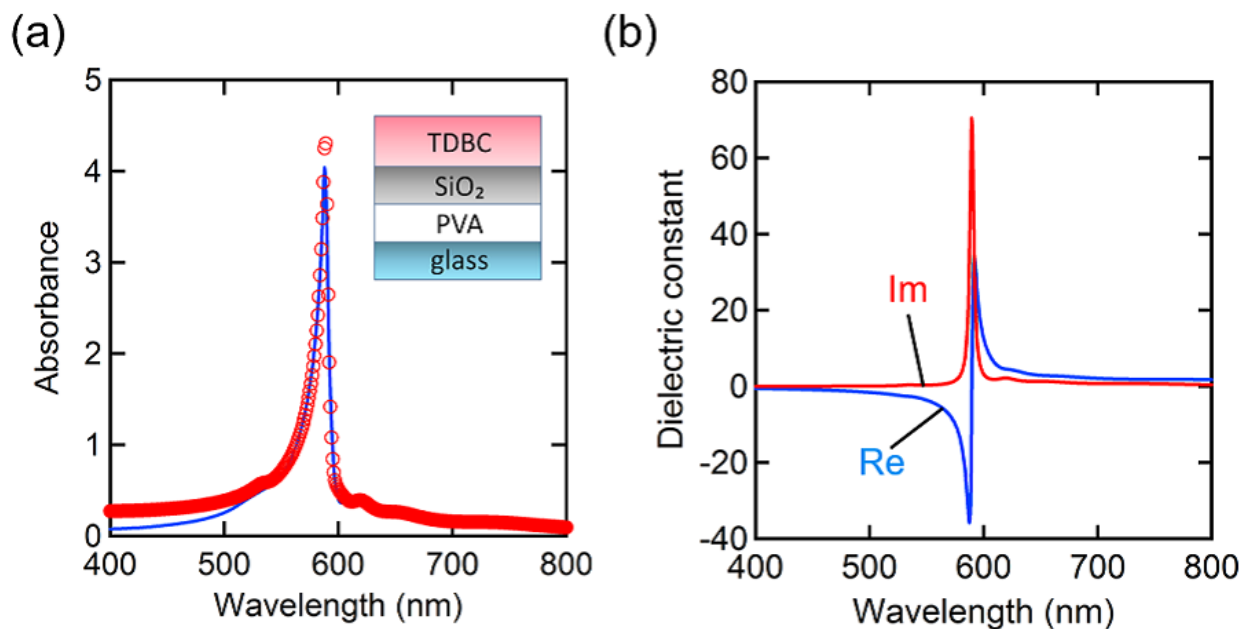


図 6.4: (a) ガラス基板上に製膜した膜厚 25 nm の PVA/SiO₂ 薄膜と膜厚 60 nm の TDBC 薄膜の吸収スペクトルの測定結果（実線）と計算結果（丸マーカ）。(b) フィッティングによって求めた TDBC 薄膜の誘電関数の実部と虚部。

表 6.1: フィッティングパラメータ、 $\epsilon_{\infty} = 0$ 。

j	$\omega_{pj} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\omega_{0j} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\gamma_j \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
1	4340	13570	2409
2	4383	15330	1352
3	3511	16140	565.5
4	11830	16960	117.3
5	1621	18710	561.6

6.3 Kretschmann–Raether 配置における反射測定

6.3.1 測定方法

本研究では Kretschmann–Raether 配置における金属薄膜を TDBC 薄膜に置き換えた系を用いて表面励起子ポラリトンを観測した。光学配置を図 6.5 に示す。TDBC を堆積したガラス基板はインデックスマッチングオイルを介して BK7 製 ($n=1.52$) のプリズムの底面に密着させた。このプリズムに波長 532 nm の p 偏光のレーザー (Uniphase、4601–010–1000 HYBRID B 2.3、125 mW) を照射し、ステージを回転させながら反射光強度の入射角度依存性を測定した。測定はすべて室温で行った。

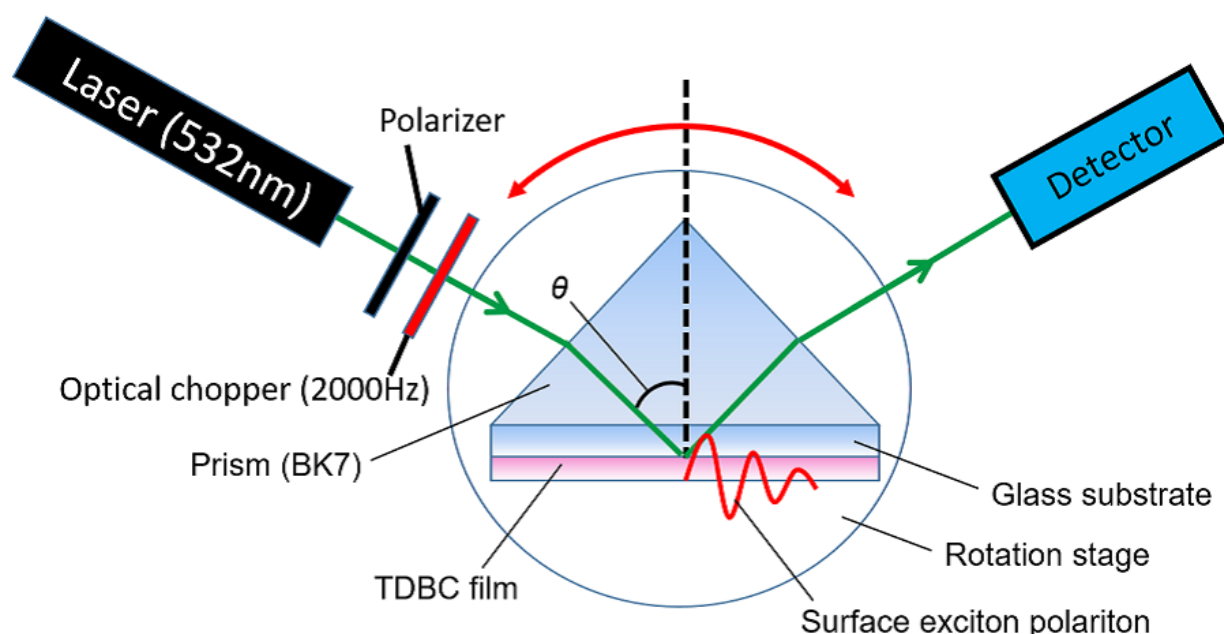


図 6.5: Kretschmann–Raether 配置を用いた反射光強度の入射角度依存性の測定系。

6.3.2 試料の膜厚の算出方法

Kretschmann–Raether 配置における測定に用いた試料の TDBC 薄膜の膜厚の算出方法について説明する。本測定に用いた試料はガラス基板上に直接 TDBC をスピンコート塗布したものであり、前述したように膜を基板から剥離して膜厚を測定するのは困難である。そこで 6.2.3 項で求めた誘電関数を用いてガラス/TDBC 薄膜の吸光度の TDBC 薄膜の膜厚依存性を計算し、実際に用いた試料の吸光度の測定結果と照らし合わせることで膜厚を求めた。

TDBC 溶液のスピンコート塗布は回転数を2段階に変えて行い、1段階目は500 rpm で5秒間、2段階目は800、1000 または2000 rpm で30秒間回転させた。図6.6(a)に作製した4つの試料の吸収スペクトルの測定結果を示す。2つの試料では吸収ピーク付近の測定値が飽和しており、この領域においては計算結果と比較することができない。そこで本研究ではすべての試料において測定値が飽和していない波長570 nm における吸光度を計算し、測定結果と比較した。

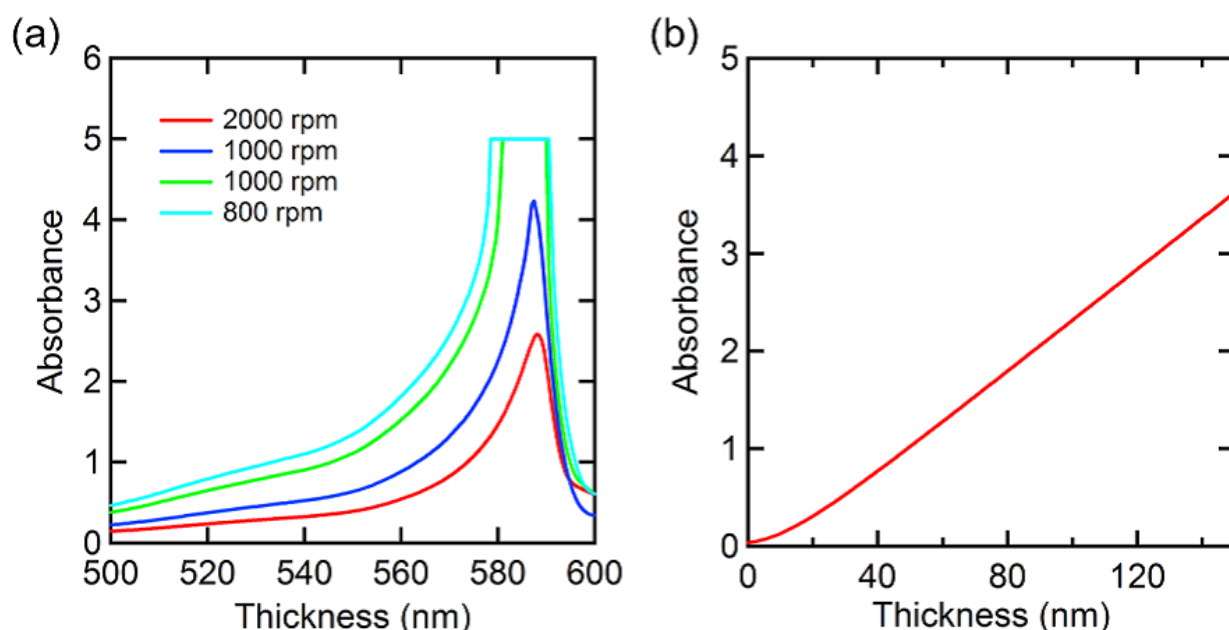


図 6.6: (a) 作製した4つの TDBC 薄膜の吸収スペクトルの測定結果。(b) 計算によって求めた波長 570 nm におけるガラス/TDBC 薄膜の吸光度の TDBC 薄膜の膜厚依存性。

吸光度の計算には転送行列法を用いた。計算において想定した模式図を図6.7に示す。一般的に転送行列法ではコヒーレントな光を扱うため、波長より十分に厚い膜を含んだ構造では多重反射による干渉の影響が現れる。しかし実際にはガラス基板の厚さは入射光の波長に比べて十分に厚く、基板には数10–数100 nmのうねりがあるために測定される吸光度には干渉の影響は現れない。そこでガラス基板における光の干渉を取り除くために、ガラス基板中でのみ入射光をインコヒーレント光として扱って計算を行った [133]。

4層を空気、ガラス基板、およびTDBC薄膜/空気という3つの領域に分ける。空気とガラス界面、ガラス基板、およびガラス基板とTDBC薄膜/空気界面の透過行列 M_a 、 M_b およ

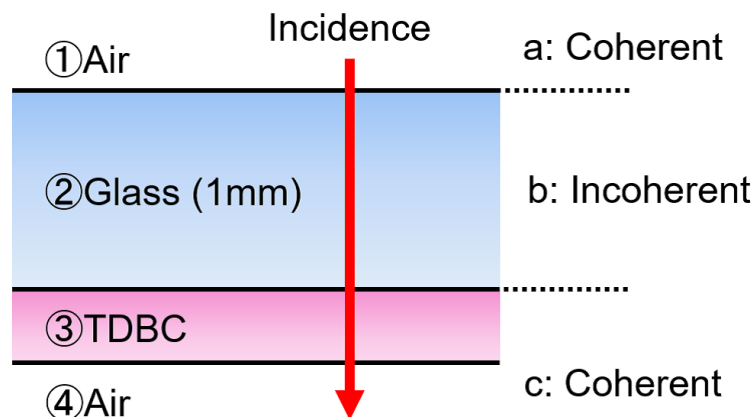


図 6.7: 吸光度の計算において想定した系。

び M_c は以下の式で与えられる。

$$M_a = \frac{1}{|t_{12}|^2} \begin{bmatrix} 1 & -|r_{21}|^2 \\ |r_{12}|^2 & (|t_{12}t_{21}|^2 - |r_{12}r_{21}|^2) \end{bmatrix} \quad (6.4)$$

$$M_b = \begin{bmatrix} |\exp(ik_{z2}h_2)|^2 & 0 \\ 0 & |\exp(-ik_{z2}h_2)|^2 \end{bmatrix} \quad (6.5)$$

$$M_c = \frac{1}{|t_{234}|^2} \begin{bmatrix} 1 & -|r_{432}|^2 \\ |r_{234}|^2 & (|t_{234}t_{432}|^2 - |r_{234}r_{432}|^2) \end{bmatrix} \quad (6.6)$$

ここで k_z および h はそれぞれ物質中における入射光の法線方向の波数および膜厚であり、添え字の 1、2、3 および 4 はそれぞれ空気、ガラス、TDBC 薄膜および空気に対応している。 t および r は透過係数および反射係数を示している。反射係数の計算式は 3.2.6 項に示した。TM 偏光および TE 偏光に対する透過係数 (t_{12}^{TM} および t_{12}^{TE}) は同様に次式で表すことができる。

$$t_{12}^{\text{TM}} = \frac{2(k_{z1}/\epsilon_1)}{(k_{z1}/\epsilon_1) + (k_{z2}/\epsilon_2)} \quad (6.7)$$

$$t_{12}^{\text{TE}} = \frac{2k_{z1}}{k_{z1} + k_{z2}} \quad (6.8)$$

これらを用いて3層の構造における多重反射による位相遅れを考慮したときの透過係数 t_{123} は媒質1を入射側として次式で表すことができる。

$$t_{123} = \frac{t_{12}t_{23}\exp(ik_{z2}h_2)}{1 + r_{12}r_{23}\exp(2ik_{z2}h_2)} \quad (6.9)$$

このようにして算出した行列を用いて、系全体の透過行列 M は次式で表される。

$$M = M_a M_b M_c = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} \quad (6.10)$$

透過率 T 、反射率 R および吸光度 A は行列 M の成分を用いて次式で表される。

$$T = \frac{1}{m_{11}} \quad (6.11)$$

$$R = \frac{m_{21}}{m_{11}} \quad (6.12)$$

$$A = -\log_{10} T = -\log_{10} \frac{1}{m_{11}} \quad (6.13)$$

フィッティングによって得られた誘電率を用いて求めた波長 570 nm におけるガラス/TDBC 薄膜の吸光度の TDBC 薄膜の膜厚依存性を図 6.6(b) に示す。この結果と実験で得られた吸光度を照らし合わせることで求めた TDBC 薄膜の膜厚とスピンコート条件を表 6.2 にまとめる。TDBC 薄膜の膜質はガラス基板表面のピラニアによる洗浄で劇的に改善し、洗浄からスピンコート塗布するまでに経過した時間によってもわずかに変化した。表 6.2 において 1000 rpm で塗布した2つの TDBC 薄膜の膜厚の差は、そのようなわずかな条件の違いによって起こったと考えられる。

表 6.2: スピンコーターの2段階目の回転数と TDBC 薄膜の膜厚

回転数 (rpm)	膜厚 (nm)
2000	42
1000	62
1000	96
800	110

6.3.3 測定結果

図 6.8(a) に様々な膜厚の TDBC 薄膜の反射光強度の入射角度依存性を示す。反射光強度はそれぞれの反射光強度のピーク値によって規格化した。TDBC 薄膜の反射光強度はプリズム/空気界面に対する臨界角 (41.1°) よりも大きい入射角 $50\text{--}60^\circ$ において表面励起子ポラリトンに由来する反射光ディップ (共鳴ディップ) を示した。共鳴ディップの深さは入射光と表面励起子ポラリトンの結合効率と損失で決まり、TDBC 薄膜の膜厚に依存する。TDBC 薄膜の膜厚が 96 nm で入射角 53.6° のときに一番深いディップが得られた。さらに膜厚が厚くなると共鳴ディップは浅くなった。

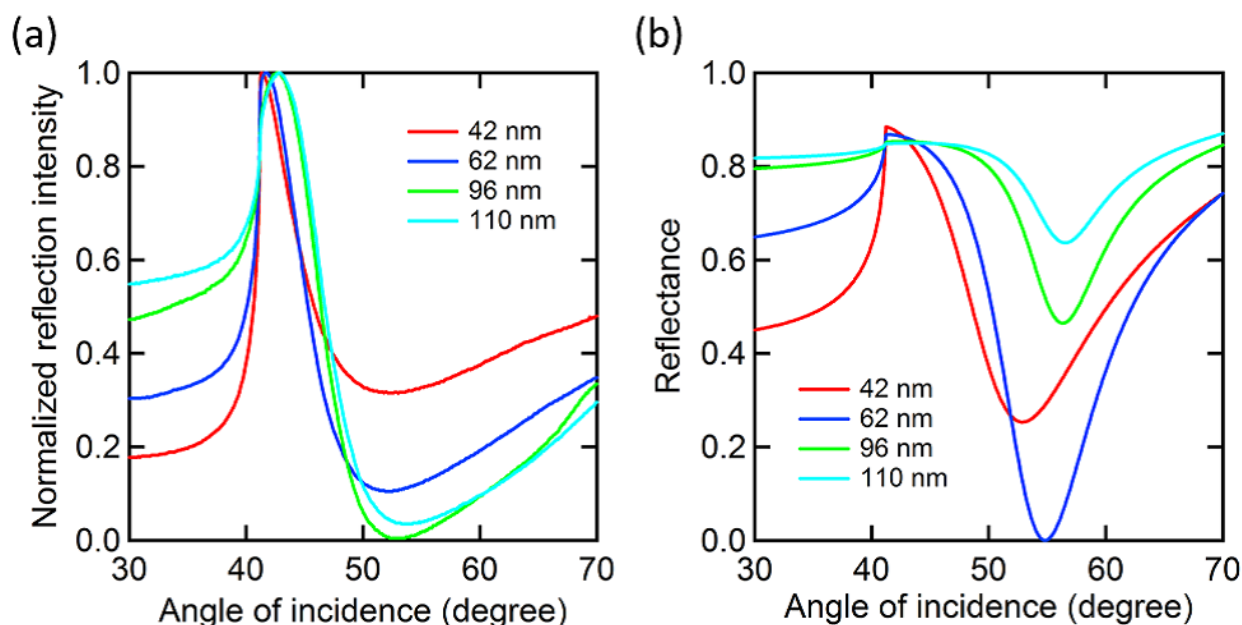


図 6.8: Kretschmann–Raether 配置における膜厚 42、62、96 および 110 nm の TDBC 薄膜の (a) 反射強度の入射角度依存性の測定結果と (b) 反射率の入射角度依存性の計算結果。

波長 532 nm における TDBC 薄膜の誘電率 $\epsilon = -2.59 + 0.375i$ を用いて、プリズム/TDBC 薄膜/空気の三層の p 偏光の反射率の入射角度依存性を計算した。プリズム (BK7) の誘電関数 $\epsilon_p(\lambda)$ は Sellmeier の分散公式を級数展開した次式を用い、係数は文献値を用いた [134]。その値を表 6.3 に示す。入射光の波長 λ の単位は μm である。

$$\epsilon_p(\lambda) = a + b\lambda^2 + c\lambda^{-2} + d\lambda^{-4} + e\lambda^{-6} + f\lambda^{-8} \quad (6.14)$$

図 6.8(b) に計算結果を示す。実験では TDBC 薄膜の膜厚が 96 nm のときに最も深いディップが得られたが、一方で計算結果では膜厚が 62 nm で入射角 54.8° のときに最も深いディップ

表 6.3: プリズムの誘電関数に関するパラメータ。

	係数
a	2.27
b	-9.20×10^{-3}
c	1.16×10^{-2}
d	-7.61×10^{-5}
e	2.86×10^{-5}
f	-1.26×10^{-6}

プが得られた。また計算で得られたディップの幅は実験によって得られたものよりも狭くなった。計算と比べて実験におけるディップの幅が広がった要因は2つ考えられる。ひとつはTDBC薄膜の表面粗さであり、もうひとつは膜厚のむらである。測定されたTDBC薄膜のRMS粗さは6.4–9.9 nmであり、表面粗さは表面励起子ポラリトンの散乱を引き起こす。この散乱が表面励起子ポラリトンの伝搬長を短くし、反射ディップが広がったと考えられる[25]。一方で粗さよりも比較的大きな範囲における膜厚のむらであることは考えにくい。膜厚むらがある場合、反射率はレーザースポット内の各位置における膜厚に対する反射率の平均値となる。Kretschmann–Raether配置では試料の膜厚によって共鳴角が異なるため、膜厚むらが大きくなるほど共鳴ディップの幅も広がるが、同時にそれらのディップは浅くなる。しかし実験においてディップにおける反射率はほぼ0となっている。したがって、反射ディップの広がりが膜厚のむらによるものとは考えづらい。これらのことから実験における反射ディップの広がりにはTDBC薄膜の表面粗さによるものであると結論付けられる。

また実験と計算で最も深いディップが得られるTDBC薄膜の膜厚が異なったが、これは計算において用いたTDBCの誘電率の虚部が実際の薄膜と異なるためであると考えられる。図6.9に図6.4(a)で示したスペクトルを拡大したものを示す。TDBC薄膜の吸光度の計算結果はピークである波長590 nm近傍では実験値とよく合致した。しかしその一方で測定波長である532 nmにおいて計算によって求めた吸光度(=0.600)は測定で得た値(=0.493)よりも大きく、フィッティングによって得た誘電率の虚部は実際に作製した薄膜と比較して過大評価されている。ここで薄膜の誘電率の虚部が最も深い共鳴ディップが得られる膜厚の値に与える影響を定性的に説明する。Kretschmann–Raether配置における励起子ポラリトンの波数を $k_e = k_x^0 + \Delta k_x$ とし、 k_x^0 および Δk_x をそれぞれ

$$k_x^0 = k \left(\frac{\epsilon_2 \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right)^{1/2} \quad (6.15)$$

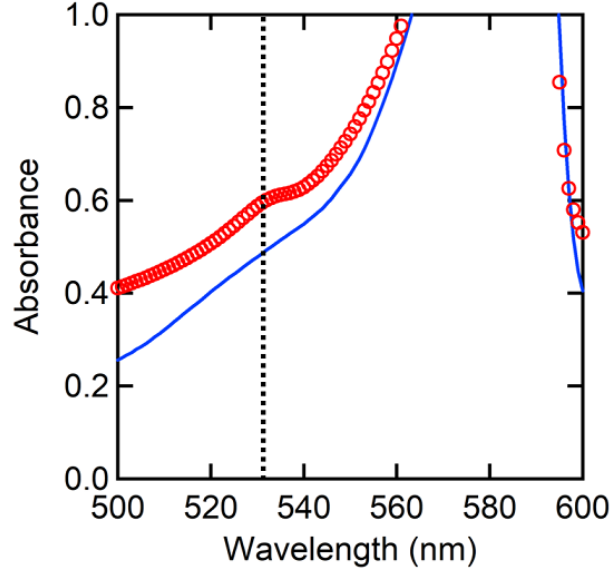


図 6.9: 図 6.4(a) に示すスペクトルを拡大したもの。実線と丸マーカはそれぞれ測定結果と計算結果を示す。破線は波長 532 nm を示す。

$$\Delta k_x = 2r_{23}\exp(2ik_{z2}h_2)k\left(\frac{\epsilon_2\epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3}\right)^{3/2}\frac{1}{\epsilon_3 - \epsilon_2} \quad (6.16)$$

と表すと、 k_x^0 および Δk_x の虚部を Γ_{int} および Γ_{rad} としてプリズム/TDBC 薄膜/空気の 3 層の反射率 R_{123} は次式で表すことができる [25]。

$$\begin{aligned} R_{123} &= |r_{12}|^2 \left\{ 1 - \frac{4\Gamma_{\text{int}}\Gamma_{\text{rad}}}{[k_x - \text{Re}(k_x^0) - \text{Re}(\Delta k_x)]^2 + (\Gamma_{\text{int}} + \Gamma_{\text{rad}})^2} \right\} \\ &= |r_{12}|^2 \left\{ \frac{[k_x - \text{Re}(k_x^0) - \text{Re}(\Delta k_x)]^2 + (\Gamma_{\text{int}} - \Gamma_{\text{rad}})^2}{[k_x - \text{Re}(k_x^0) - \text{Re}(\Delta k_x)]^2 + (\Gamma_{\text{int}} + \Gamma_{\text{rad}})^2} \right\} \end{aligned} \quad (6.17)$$

ここで添え字の 1、2 および 3 はそれぞれプリズム、TDBC 薄膜および空気に対応している。 Γ_{int} および Γ_{rad} はそれぞれ TDBC 薄膜の吸収による内部損失と表面励起子ポラリトンがプリズム側に輻射することによる放射損失である。これら放射損失と内部損失が等しいときに最も深いディップが得られる。図 6.10(a) および (b) に内部損失と放射損失の誘電率の虚部および薄膜の膜厚依存性の計算結果を示す。入射光の波長、入射角および誘電率の実部はそれぞれ 532 nm、54.8° および 2.59 とし、図 6.10(a) では薄膜の膜厚は 62 nm として図 6.10(b) では誘電率の虚部は 0.375 として計算を行った。内部損失は膜厚に依存せず、薄膜の誘電率の虚部が大きくなるにしたがって大きい値となった。一方で放射損失は膜厚に依存し、膜厚が厚くなるにしたがって減少した。ここで本研究の TDBC 薄膜に話を戻す。フィッティング

によって求めた誘電率の虚部は実際の薄膜と比較して過大評価され、計算における内部損失は大きくなった。これによって内部損失と釣り合う放射損失を得るための膜厚が薄くなったため、計算において最も深い共鳴ディップが得られる膜厚が薄くなったと考えられる。

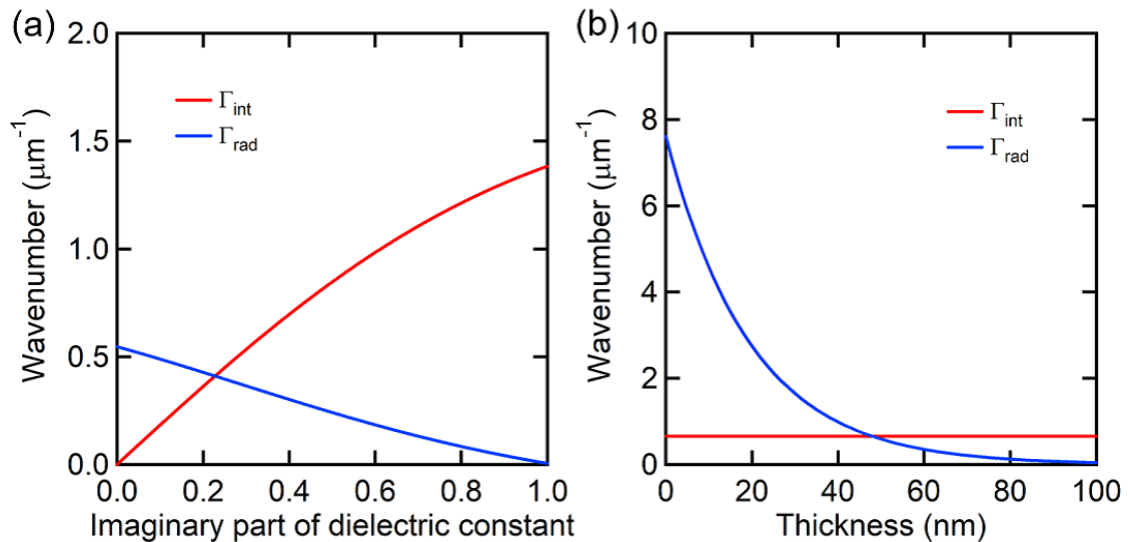


図 6.10: Kretschmann–Raether 配置における内部損失と放射損失の薄膜の (a) 誘電率の虚部および (b) 膜厚依存性の計算結果。波長、入射角および誘電率の実部はそれぞれ 532 nm、 54.8° および -2.59 とした。a では薄膜の膜厚は 62 nm とし、b では誘電率の虚部は 0.375 とした。

TDBC 薄膜/空気界面の表面励起子ポラリトンの分散関係を求めるため、フィッティングで求めた TDBC の誘電関数を用いてプリズム/TDBC 薄膜 (60 nm)/空気における反射スペクトルの入射角度依存性を計算した。その結果を図 6.11 に示す。波長 580 nm 以下の反射ディップの軌跡は表面励起子ポラリトンの分散関係に対応している。

6.4 共鳴角の膜厚依存性

膜厚の変化に伴う共鳴角のシフトに関して興味深い現象が観測された。Kretschmann–Raether 配置において金、銀またはアルミニウムを用いた場合、それら金属薄膜の膜厚が厚くなるにしたがって共鳴角は低角度側にシフトすることが知られている [25]。図 6.12 に銀またはアルミニウムを用いた Kretschmann–Raether 配置における波長 532 nm の反射率の入射角度および膜厚依存性の計算結果を示す。銀とアルミニウムの誘電関数はそれぞれ Johnson and Christy [51] と Vial and Laroche [135] の値を用いた。銀、アルミニウムともに膜厚の増加に伴って共鳴角が低角度側にシフトしている。一方で TDBC 薄膜では膜厚が厚くなるに

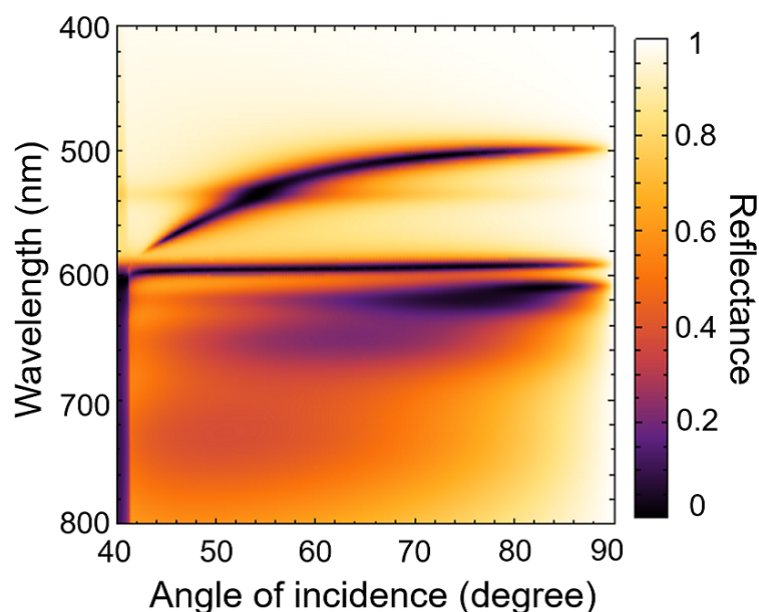


図 6.11: Kretschmann–Raether 配置における膜厚 60 nm の TDBC 薄膜と空気の界面における表面励起子ポラリトンの分散関係の計算結果。

したがって共鳴角が高角度側にシフトすることが実験と計算において観測された。図 6.12 には TDBC を用いた Kretschmann–Raether 配置における波長 532 nm の反射率の入射角度および膜厚依存性の計算結果も示す。波長 532 nm における銀、アルミニウムおよび TDBC の誘電率の実部と虚部を表 6.4 にまとめる。アルミニウムでは可視域のバンド間遷移によって他の 2 つの物質よりも誘電率の虚部は大きい値を示しているが [136]、銀と TDBC ではほとんど同じである。一方で誘電率の実部は銀とアルミニウムが -10 以下であるのに対し、TDBC では -2.59 とその絶対値は小さい値である。

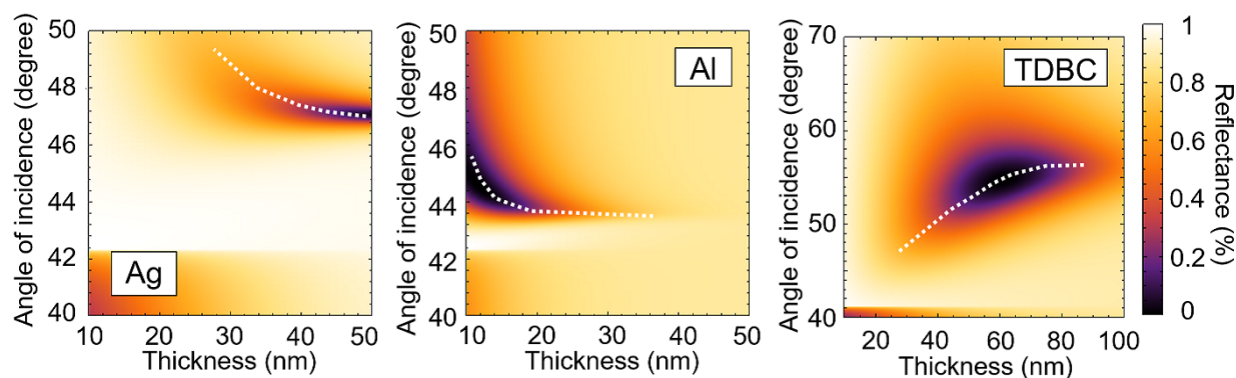
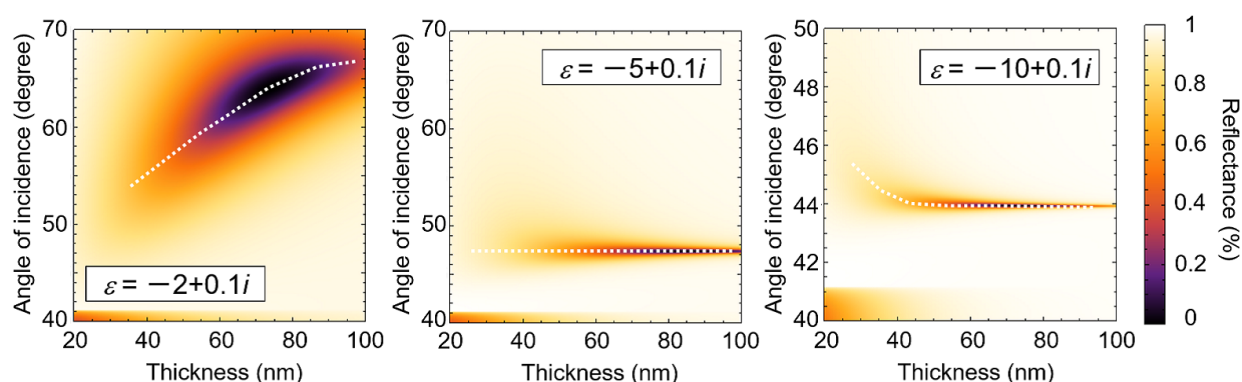


図 6.12: Kretschmann–Raether 配置において銀、アルミニウムまたは TDBC を用いたときの波長 532 nm における反射率の入射角度と膜厚依存性の計算結果。

表 6.4: 波長 532 nm における銀、アルミニウムおよび TDBC の誘電率の実部と虚部。

	実部	虚部
銀	-11.8	0.372
アルミニウム	-41.5	11.0
TDBC	-2.59	0.375

そこで共鳴角のシフトする方向が誘電率の実部に依存すると考え、いくつかの誘電率を有する薄膜に対する共鳴角の計算を行った。図 6.13 に Kretschmann–Raether 配置に用いる薄膜の誘電率の実部を -2 、 -5 または -10 とし、虚部をすべて 0.1 としたときの反射率の膜厚依存性の計算結果を示す。誘電率が TDBC および銀のそれに近い -2 および -10 としたときは、膜厚が厚くなるにしたがって共鳴角はそれぞれ高角度または低角度側にシフトした。一方で誘電率の実部が -5 のときは膜厚の変化によって共鳴角はほとんど変化しなかった。このことから膜厚の変化に伴う共鳴角がシフトする方向は、Kretschmann–Raether 配置に用いる薄膜の誘電率の実部が -5 付近を境に変化することが分かった。

図 6.13: 誘電率の実部を -2 、 -5 または -10 とした仮定の薄膜の Kretschmann–Raether 配置における反射率の入射角度と膜厚依存性の計算結果。

また誘電率の実部をすべて -5 とし、虚部を 0.01 、 0.1 または 0.5 とした薄膜の Kretschmann–Raether 配置における反射率の膜厚依存性の計算結果を図 6.14 に示す。誘電率の虚部が大きくなるにつれてある膜厚に対する内部損失が大きくなるため、最も深い反射ディップが得られる膜厚は薄くなった。その一方でいずれの場合も共鳴角は膜厚によってほとんど変化しなかった。これらの結果から Kretschmann–Raether 配置に用いる薄膜の膜厚の変化に伴う共鳴角のシフトする方向は、薄膜の誘電率の実部に依存することが分かった。

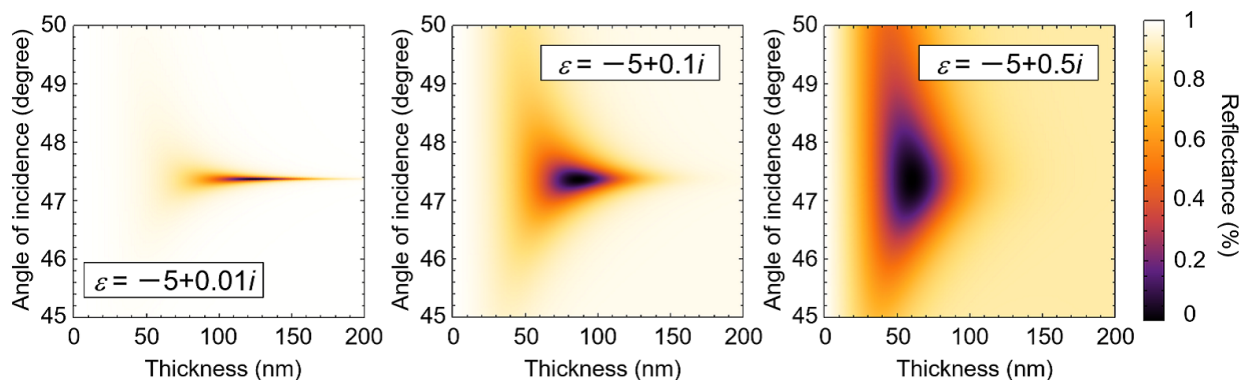


図 6.14: 誘電率の虚部を 0.01、0.1 または 0.5 とした仮定の薄膜の Kretschmann–Raether 配置における反射率の入射角度と膜厚依存性の計算結果。

6.5 表面励起子ポラリトンによる光吸収の広帯域化

最後に表面励起子ポラリトンによる光吸収の広帯域化について述べる。本研究で用いた TDBC は波長 463–589 nm の領域で -1 以下の誘電率を示し、その領域において空気との界面での表面励起子ポラリトンを観測することができる。Kretschmann–Raether 配置を用いた場合は得られる光吸収は狭帯域となるが、2 章で述べたように異なる共鳴波長を有する構造を多重化することによって、光吸収を広帯域化することができる。そのために、広帯域において負の誘電率を示す物質の開発が求められる。

そこで本節では以下に示す単一のローレンツ振動子からなるそれぞれ異なるパラメータを持つ 5 つの誘電関数のモデルを立て、負の誘電率を呈する帯域の拡張に適した光学特性を探った。

$$\epsilon(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}, \quad (6.18)$$

表 6.5 と 5 つのモデルのパラメータと誘電率が -1 以下の領域を示す。また図 6.15(a) に誘電関数の実部を示す。これら 5 つのモデルでは ω_0 は変化させずに ω_p と γ を変えた。いずれのモデルにおいてもパラメータを変えることによってピーク近傍での誘電率は大きく変化しているが、特に ω_p の変化によってピークから離れた波長における誘電率も大きく変化した。 ω_p が最も大きいモデル B において誘電率が -1 以下の帯域は最も広がった。

これら 5 つのモデルを膜厚 60 nm の薄膜として厚さ 1 mm のガラス基板上に製膜した時のそれぞれの透過率、反射率および吸収スペクトルを図 6.15(b)、(c) および (d) にそれぞれ示す。吸収率は計算した透過と反射の和を 1 から引くことによって求めた。 ω_p の変化に伴って透過率や反射率は広帯域において変化した一方、吸収スペクトルの形にほとんど変化はな

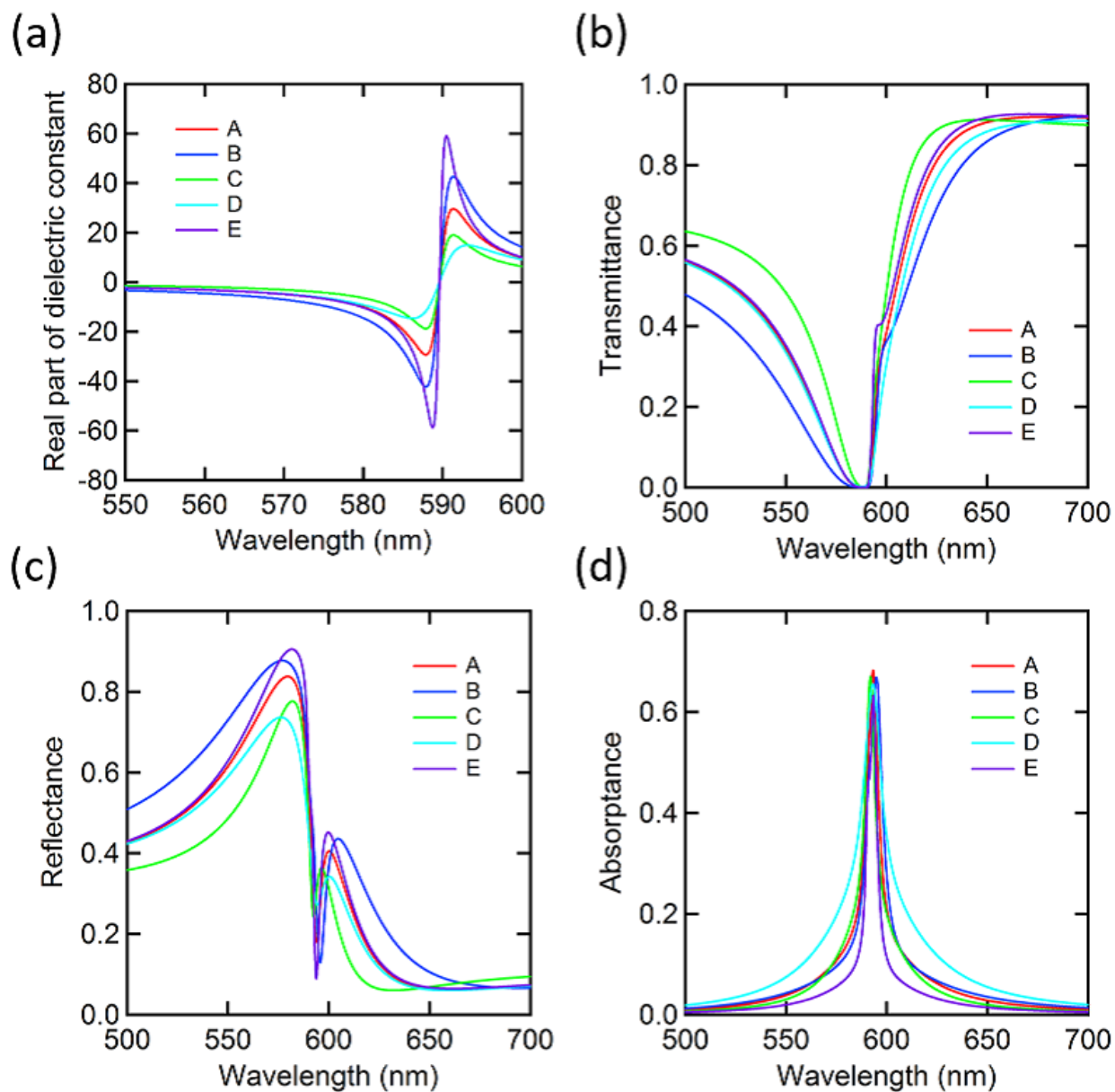


図 6.15: 5つのモデルの (a) 誘電関数の実部とそれらを膜厚 60 nm の薄膜として厚さ 1 mm のガラス基板上に製膜した時のそれぞれの (b) 透過率、(c) 反射率および (d) 吸収率のスペクトル。

表 6.5: ローレンツモデルを用いた 5 つの誘電関数のパラメータ。

モデル	ω_p (cm ⁻¹)	ω_0 (cm ⁻¹)	γ (cm ⁻¹)	誘電率 ≤ -1 の領域 (nm)
A	10000	16960	100	509–590
B	12000	16960	100	482–590
C	8000	16960	100	535–590
D	10000	16960	200	509–590
E	10000	16960	50	509–590

かった。また γ の変化によって吸収帯域は大きく変わったが、一方でピークから離れた波長における透過率や反射率はほとんど変化しなかった。これらの結果から吸収ピークから広帯域において負の誘電率を有する材料は短波長側で高い反射率を示すことがわかった。またそのためには吸収が広帯域である必要はなく、振動子強度の高い材料が適していることが明らかになった。モデル B および E の透過スペクトルにおいて波長 600 nm 近傍にキंकがみられる。これは ω_p が高いことや γ が小さいことに起因して誘電率が大きくなったことにより、広帯域において反射率が高くなった影響であると考えられる。

6.6 まとめ

Kretschmann–Raether 配置を用いて、有機非晶質材料である TDBC と空気の界面における表面励起子ポラリトンを観測した。膜厚 96 nm の TDBC 薄膜において最も深い共鳴ディップが得られ、このときの共鳴角は 53.6° であった。TDBC/SiO₂/PVA 層の吸光度からフィッティングによって求めた TDBC 薄膜の誘電率を用いて、プリズム/TDBC/空気から成る Kretschmann–Raether 配置の反射率の角度依存性を計算した。その結果、膜厚 62 nm の TDBC 薄膜において入射角 54.8° のとき最も深いディップが得られた。TDBC 薄膜の表面が粗いことによる散乱損失の大きさにより、計算と比較して実験値ではディップが広がった。またフィッティングによって求めた TDBC 薄膜の誘電率の虚部が実際に作製した TDBC 薄膜に比べて過大評価されたことによって、最も深いディップが得られる膜厚は計算では薄くなった。1 つのローレンツ振動子からなる誘電関数モデルにおいて種々のパラメータが誘電率に与える影響を調べた結果から、広帯域において負の誘電率を達成するために高い振動子強度を有する物質が適していることが分かった。

第7章 結論

本研究の目的は表面プラズモンを用いた入射角および偏光に依存しない広帯域光吸収体の提案と評価および有機太陽電池の入射側電極として機能する広帯域光吸収体の提案と評価である。また金属以外に表面ポラリトンを担当する材料として、シアニン色素と空気の界面における表面励起子ポラリトンの観測を目的とした。

まず、MIM 構造の片側の金属薄膜にランダムな凹凸構造を有する構造（凹凸 MIM）を広帯域光吸収体として提案した。ランダムな凹凸構造はコロイダルリソグラフィーによって形成され、非常に簡便な方法で低コストで大面積に適用可能であるという特長を持つ。

金属として金、銀およびアルミニウムを用いて凹凸 MIM を作製した。いずれの金属を用いた場合も広帯域光吸収を示した。特に銀を用いたときに、最も広帯域の吸収を示し、その帯域は波長 $0.4\text{--}3.2\ \mu\text{m}$ の 3 オクターブとなった。誘電体層である PMMA 薄膜の膜厚を厚くするにしたがって凹凸 MIM の吸収帯域は長波長側へシフトし、誘電体の膜厚を制御することによって吸収帯域を調整できることを見出した。粒子の被覆率が最も高い 41% のときに最も広帯域の光吸収を示した。また消衰率の入射角および偏光依存性についても調査した。入射角が大きくなるにしたがって、TM 偏光では消衰率が増大し、TE 偏光では単調に減少した。これについては入射側のガラス基板と空気界面における表面反射が原因であると仮定した。計算によってガラスの表面反射を取り除いた消衰スペクトルは入射角や偏光にほとんど依存しない消衰率を示した。

凹凸 MIM の広帯域光吸収の原理を調べるため、構造をモデル化し、FDTD 法による計算を行った。隣接する 1–3 個の粒子を含む凹凸 MIM に対して吸収断面積の計算を行ったところ、接する粒子の数が増えるにしたがって吸収のピークは長波長側にシフトした。この結果からランダムに凝集した粒子はその集団中の粒子数によって異なる共鳴波長を示すことが示唆され、これによって光吸収が広帯域化したことが示された。電磁場振幅分布の計算結果から、粒子上の金属薄膜と粒子によって金属薄膜に形成された開孔において担当される局在型表面プラズモンが強い光吸収の原因となっていることを示した。両者の共鳴波長はほぼ等しく、また両者の偏光依存性よりこれらの相補的な構造はバビネの原理をおおまかに満たしていることがわかった。

つぎに有機太陽電池において ITO に代わる入射側電極として、ランダムに配置された円

開孔を有する銀電極 (プラズモニック電極) を提案した。さらにこの電極を入射側電極として用いた有機太陽電池 (プラズモニック太陽電池) を作製し、その特性を調査した。

まずプラズモニック電極の光学および電気的特性の膜厚依存性を調べた。プラズモニック電極は構造のない銀薄膜と同様に膜厚が厚くなるにしたがって透過率が減少し、反射率が増大した。一方で消衰率に関しては、銀薄膜では膜厚の増加とともに減少するのに対して、プラズモニック電極では膜厚の増加とともに消衰率も増加した。この消衰率の増加は電極の開孔構造に担持される局在型表面プラズモン共鳴によるものである。またプラズモニック電極のシート抵抗の膜厚依存性を調べた。プラズモニック電極では開孔を設けたことによって、同じ膜厚の平坦な銀薄膜よりもシート抵抗は高くなったが、膜厚が 30 および 40 nm のとき、膜厚 100 nm の ITO 電極と同等のシート抵抗を示した。

ITO 電極を用いた逆型の有機太陽電池とその ITO 電極をプラズモニック電極に置き換えたプラズモニック太陽電池を作製し、それぞれの太陽電池の特性を比較した。まず ITO 電極を用いた太陽電池の I-V 特性を測定し、それぞれの層における最適な膜厚および作製条件を見いだした。作製した太陽電池は負極に ITO、電子輸送層に TiO_2 、有機活性層に P3HT:PCBM、正孔輸送層に MoO_3 および正極に銀を用いた。ITO を用いた太陽電池における TiO_2 、P3HT:PCBM および MoO_3 の最適な膜厚としてそれぞれ 7 nm、150 nm および 10 nm が得られた。プラズモニック太陽電池における TiO_2 とプラズモニック電極の最適な膜厚はそれぞれ 26 nm および 30 nm となった。それぞれの太陽電池における負極と TiO_2 以外の膜厚は同じである。

得られた最適な膜厚値でプラズモニック太陽電池と ITO を用いた有機太陽電池を作製し I-V 測定を行った。プラズモニック電極の透過率は ITO 電極の透過率の半分以下であるにもかかわらず、プラズモニック太陽電池の変換効率 ($\eta = 2.23 \pm 0.203 \%$) は ITO 電極を用いた太陽電池のそれ ($\eta = 2.41 \pm 0.325 \%$) に匹敵した。この結果は表面プラズモンが発電に大きく寄与していることを示している。このことを定量化するために光学特性と EQE の測定結果を解析した。プラズモニック太陽電池において発電に寄与する要素は透過光、表面プラズモンおよび前方散乱光であり、膜厚 30 nm のプラズモニック電極ではそれぞれ 35%、30–40% および 5–10% であった。このことからプラズモニック太陽電池における発電はプラズモニック電極の透過光と表面プラズモンによる寄与が支配的であることがわかった。またプラズモニック太陽電池の EQE とプラズモニック電極の透過率と同じ強度の光を入射したときの ITO 太陽電池の EQE の差から表面プラズモンによる EQE への寄与を計算した。その結果、プラズモニック太陽電池の EQE の約半分が表面プラズモンの寄与によることが分かった。特に活性層の吸収が貧弱である波長 400 nm 近傍および 610 nm 以上の領域において表面プラズモンにおける顕著な発電増強を確認した。

つぎに Kretschmann–Raether 配置における金属薄膜をシアニン色素である TDBC 薄膜に置き換えた系を用いて、空気との界面における表面励起子ポラリトンを観測した。膜厚 60 nm の TDBC 薄膜の吸光度スペクトルに対して 5 つのローレンツ振動子からなるモデルをフィッティングし、TDBC の誘電関数を求めた。TDBC は波長 463–589 nm において -1 以下の誘電率を示し、その領域において空気との界面における表面励起子ポラリトンを励起することができる。Kretschmann–Raether 配置と波長 532 nm のレーザーを用いた実験では、TDBC 薄膜の膜厚が 96 nm のとき、入射角 53.6° において最も深い共鳴ディップが得られた。一方で計算では TDBC 薄膜の膜厚が 62 nm のときに入射角 54.8° において最も深い共鳴ディップが得られた。実験においてディップの幅が広がった原因は TDBC 薄膜の表面粗さであり、計算において最も深いディップを与える膜厚が薄くなった原因はフィッティングによって求めた TDBC の誘電率の虚部の過大評価によると考えた。また広帯域において負の誘電率を呈する材料のモデルの検討として、1 つのローレンツ振動子からなる 5 つモデルをたてた。振動子強度を変化させても材料の示す吸収率やその帯域にはほとんど変化がない一方で、高い振動子強度では広帯域において高い反射率を示し、誘電率が -1 以下になる帯域が拡張することを見出した。

最後に全体を総括する。本研究では最終的にデバイスに応用することを目的として、表面プラズモン共鳴を用いた広帯域光吸収体の開発を行った。表面プラズモンの共鳴波長はそれを励起する金属の構造に依存し、構造設計によって調整可能であるという特徴を持つので、様々な光学デバイスへの応用が期待できる。

提案した凹凸 MIM は波長 0.4–3.2 μm の 3 オクターブの広帯域の光吸収を示した。これまで先行研究で提案された広帯域吸収体の吸収帯域はいずれも 2 オクターブ以下であり、それらと比べて大幅に広帯域化した。本研究では非常に簡便かつ低コストで大面積に適用可能な作製手法を採用しており、デバイス応用を目的とした観点から実用的であるといえる。さらにガラス基板と空気との界面における反射を取り除いたときに偏光と入射角に依存しない消衰スペクトルを示しており、今後入射側のガラス基板を取り除くことができた場合、デバイスへの応用はより現実的になる。

凝集した粒子の集団に含まれる粒子数によって共鳴波長が変化することが計算結果から示された。今後、例えば用いる粒子の径などのパラメータを変えることによって本論文とは異なる帯域における広帯域光吸収の発現とデバイス応用が期待できる。また先行研究におけるランダム MIM 構造に基づく局在型表面プラズモンを利用した広帯域吸収体において、誘電体層の膜厚を変えることによる吸収スペクトルの変化の原因は不明なままであったが、本論文では表面プラズモンの再輻射に基づいた新たな考えを示した。

有機太陽電池への応用では、プラズモニック電極を導入した有機太陽電池の変換効率は

ITO を用いた太陽電池のそれとほぼ同等の値を示し、プラズモニック構造を有する金属電極が太陽電池の入射側電極として実用的なレベルで有効であることを実証した。

同じく有機太陽電池の一種である色素増感太陽電池の光吸収を担う、シアニン色素と空気の界面における表面励起子ポラリトンを観測した。これは色素の電子を励起することによる光吸収に加えて、表面励起子ポラリトンによる光吸収を得ることを意味する。このような吸収帯域の拡張は例えば色素増感太陽電池への応用に有効である。本研究では Ketschmann–Raether 配置を用いて狭帯域の光吸収を観測したが、2 章で述べた考えに基づいて表面励起子ポラリトンによる光吸収も広帯域化することができると考える。本研究は塗布型材料を用いた広帯域光吸収への新たな可能性を示した。

参考文献

- [1] 岡本 隆之, 梶川 浩太郎, プラズモニクス -基礎と応用- (講談社, 双文社印刷, 2010).
- [2] A. V. Zayats, I. I. Smolyaninov, and A. A. Maradudin, “Nano-optics of surface plasmon polaritons,” *Phys. Rep.* **408**, 131–314 (2005). DOI: 10.1016/j.physrep.2004.11.001
- [3] P. Mulvaney, “Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles,” *Langmuir* **12**, 788–800 (1996). DOI: 10.1021/la9502711
- [4] R. T. Hill, J. J. Mock, A. Hucknall, S. D. Wolter, N. M. Jokerst, D. R. Smith, and A. Chilkoti, “Plasmon ruler with angstrom length resolution.” *ACS Nano* **6**, 9237-9246 (2012). DOI: 10.1021/nn3035809
- [5] J. Homola, “Present and future of surface plasmon resonance biosensors,” *Anal. Bioanal. Chem.* **377**, 528–539 (2003). DOI: 10.1007/s00216-003-2101-0
- [6] T. Okamoto, I. Yamaguchi, and T. Kobayashi, “Local plasmon sensor with gold colloid monolayers deposited upon glass substrates,” *Opt. Lett.* **25**, 372–374 (2000). DOI: 10.1364/OL.25.000372
- [7] N. Liu, M. Mesch, T. Weiss, M. Hentschel, and H. Giessen, “Infrared perfect absorber and its application as plasmonic sensor,” *Nano Lett.* **10**, 2342-2348 (2010). DOI: 10.1021/nl9041033
- [8] M. Diem, T. Koschny, and C. M. Soukoulis, “Wide-angle perfect absorber/thermal emitter in the terahertz regime,” *Phys. Rev. B* **79**, 033101 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.79.033101
- [9] K. Takatori, T. Nishino, T. Okamoto, H. Takei, K. Ishibashi, and R. Micheletto, “Indium-free organic thin-film solar cells using a plasmonic electrode.” *J. Phys. D* **49**, 185106 (2016). DOI:10.1088/0022-3727/49/18/185106

- [10] C. Ng, J. J. Cadusch, S. Dligatch, A. Roberts, T. J. Davis, P. Mulvaney, and D. E. Gomez, “Hot carrier extraction with plasmonic broadband absorbers.” *ACS Nano* **10**, 4704-4711 (2016). DOI: 10.1021/acsnano.6b01108
- [11] W. Bai, Q. Gan, G. Song, L. Chen, Z. Kafafi, and F. Bartoli, “Broadband short-range surface plasmon structures for absorption enhancement in organic photovoltaics.” *Opt. Express* **18**, A620-A630 (2010). DOI: 10.1364/OE.18.00A620
- [12] X. Chen, B. Jia, J. K. Saha, B. Cai, N. Stokes, Q. Qiao, Y. Wang, Z. Shi, and M. G., “Broadband enhancement in thin-film amorphous silicon solar cells enabled by nucleated silver nanoparticles.” *Nano Lett.* **12**, 2187-2192 (2012). DOI: 10.1021/nl203463z
- [13] L. Zhu, A. Raman, X. Wang, M. A. Anoma, and S. Fan, “Radiative cooling of solar cells.” *Optica* **1**, 32-38 (2014). DOI: 10.1364/OPTICA.1.000032
- [14] E. Rephaeli, A. Raman, and S. Fan, “Ultrabroadband photonic structures to achieve high-performance daytime radiative cooling.” *Nano Lett.* **13**, 1457-1461 (2013). DOI: 10.1021/nl4004283
- [15] C.-W. Cheng, M. N. Abbas, C.-W. Chiu, K.-T. Lai, M.-H. Shih, and Y.-C. Chang, “Wide-angle polarization independent infrared broadband absorbers based on metallic multisized disk arrays.” *Opt. Express* **20**, 10376-10381 (2012). DOI: 10.1364/OE.20.010376
- [16] J. Zhou, A. F. Kaplan, L. Chen, and L. J. Guo, “Experiment and theory of the broadband absorption by a tapered hyperbolic metamaterial array.” *ACS Photonics* **1**, 618-624 (2014). DOI: 10.1021/ph5001007
- [17] T. Jang, H. Youn, Y. J. Shin, and L. J. Guo, “Transparent and flexible polarization-independent microwave broadband absorber.” *ACS Photonics* **1**, 279-284 (2014). DOI: 10.1021/ph400172u
- [18] B.-X. Wang, L.-L. Wang, G.-Z. Wang, W.-Q. Huan, X.-F. Li, and X. Zhai “A simple design of ultra-broadband and polarization insensitive terahertz metamaterial absorber.” *Appl. Phys. A* **115**, 1187-1192 (2014). DOI: 10.1007/s00339-013-8158-5

- [19] X. Chen, H. Gong, S. Dai, D. Zhao, Y. Yang, Q. Li, M. Qiu, “Near-infrared broadband absorber with film-coupled multilayer nanorods.” *Opt. Lett.* **38**, 2247–2249 (2013). DOI: 10.1364/OL.38.002247
- [20] K. Aydin, V. E. Ferry, R. M. Briggs, and H. A. Atwater, “Broadband polarization-independent resonant light absorption using ultrathin plasmonic super absorbers.” *Nat. Commun.* **2**, 517 (2011). DOI: 10.1038/ncomms1528
- [21] Y. Cui, J. Xu, K. Hung Fung, Y. Jin, A. Kumar, S. He, and N. X. Fang, “A thin film broadband absorber based on multi-sized nanoantennas.” *Appl. Phys. Lett.* **99**, 253101 (2011). DOI: 10.1063/1.3672002
- [22] P. Bouchon, C. Koechlin, F. Pardo, R. Hadar, and J.-L. Pelouard, “Wideband omnidirectional infrared absorber with a patchwork of plasmonic nanoantennas.” *Opt. Lett.* **37**, 1038–1040 (2012). DOI: 10.1364/OL.37.001038
- [23] M. K. Hedayati, M. Javaherirahim, B. Mozooni, R. Abdelaziz, A. Tavassolizadeh, V. S. K. Chakravadhanula, V. Zaporozhtchenko, T. Strunkus, F. Faupel, M. Elbahri, “Design of a perfect black absorber at visible frequencies using plasmonic metamaterials.” *Adv. Mater.* **23**, 5410–5414 (2011). DOI: 10.1002/adma.201102646
- [24] E. Kretschmann, “The ATR method with focused light—application to guided waves on a grating,” *Opt. Commun.* **26**, 41–44 (1978). DOI: 10.1016/0030-4018(78)90337-1
- [25] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, (Springer, 1988).
- [26] 梶川 浩太郎, 岡本隆之, 高原淳一, 岡本晃一, アクティブプラズモニクス (コロナ社, 三美印刷, 2013).
- [27] K. R. Brown, D. G. Walter, and M. J. Natan, “Seeding of colloidal Au nanoparticle solutions. 2. Improved control of particle size and shape,” *Chem. Mater.* **12**, 306–313 (2000). DOI: 10.1021/cm980065p
- [28] S. Link and M. A. El-Sayed, “Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles,” *J. Phys. Chem. B* **103**, 4212–4217 (1999). DOI: 10.1021/jp984796o

- [29] J. Cao, Jie T. Sun, and K. TV Grattan, Kenneth, “Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors: A review,” *Sens. Actuators B-Chem.* **195**, 332–351 (2014). DOI: 10.1016/j.snb.2014.01.056
- [30] S. Link, Stephan M. B. Mohamed, and M. A. El-Sayed, “Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant,” *J. Phys. Chem. B* **103**, 3073–3077 (1999). DOI: 10.1021/jp990183f
- [31] A. M. Funston, C. Novo, T. J. Davis, and P. Mulvaney, “Plasmon coupling of gold nanorods at short distances and in different geometries,” *Nano Lett.* **9**, 1651–1658 (2009). DOI: 10.1021/nl900034v
- [32] J. Hao, J. Wang, X. Liu, W. J. Padilla, L. Zhou, and M. Qiu, “High performance optical absorber based on a plasmonic metamaterial,” *Appl. Phys. Lett.* **96**, 251104 (2010). DOI: 10.1063/1.3442904
- [33] W. Cai, U. K. Chettiar, H.-K. Yuan, V. C. de Silva, A. V. Kildishev, V. P. Drachev, and V. M. Shalaev, “Metamagnetics with rainbow colors,” *Opt. Express* **15**, 3333–3341 (2007). DOI: 10.1364/OE.15.003333
- [34] A. Tittl, P. Mai, R. Taubert, D. Dregely, N. Liu, and H. Giessen, “Palladium-based plasmonic perfect absorber in the visible wavelength range and its application to hydrogen sensing,” *Nano Lett.* **11**, 4366–4369 (2011). DOI: 10.1021/nl202489g
- [35] C. Wu, B. Neuner III, and G. Shvets, “Large-area, wide-angle, spectrally selective plasmonic absorber,” *Phys. Rev. B* **84**, 075102 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.84.075102
- [36] N. Liu and H. Giessen, “Coupling effects in optical metamaterials,” *Angew. Chem.* **49**, 9838–9852 (2010). DOI: 10.1002/anie.200906211
- [37] J. Takahara, T. Liu, H. Hatada, Y. Nagasaki, M. Miyata, A. Kaijima, “Passive and active metasurface based on metal-insulator-metal structures,” *Proc. SPIE* **10028**, 1002805 (2016). DOI: 10.1117/12.2245918
- [38] D. Liu, F. Zhou, C. Li, T. Zhang, H. Zhang, W. Cai, and Y. Li, “Black gold: plasmonic colloidosomes with broadband absorption self-assembled from monodispersed

- gold nanospheres by using a reverse emulsion system,” *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 9596–9600 (2015). DOI: 10.1002/anie.201503384
- [39] G. Dennler, K. Forberich, T. Ameri, C. Waldauf, P. C. J. Brabec, K. Hingerl, and A. J. Heeger, “Design of efficient organic tandem cells: On the interplay between molecular absorption and layer sequence,” *J. Appl. Phys.* **102**, 123109 (2007).
- [40] D. Tordera, D. Zhao, A. V. Volkov, X. Crispin, and M. P. Jonsson, “Thermoplasmonic semitransparent nanohole electrodes,” *Nano Lett.* **17**, 3145–3151 (2017). DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b00574
- [41] M. W. Knight, H. Sobhani, P. Nordlander, and N. J. Halas, “Photodetection with active optical antennas,” *Science* **332**, 702–704 (2011).
- [42] R. Michel, I. Reviakine, D. Sutherland, C. Fokas, G. Csucs, G. Danuser, N. D. Spencer, and M. Textor, “A novel approach to produce biologically relevant chemical patterns at the nanometer scale: Selective molecular assembly patterning combined with colloidal lithography,” *Langmuir* **18**, 8580–8586 (2002). DOI: 10.1021/la0258244
- [43] S.-M. Yang, S. G. Jang, D.-G. Choi, S. Kim, and H. K. Yu, “Nanomachining by colloidal lithography,” *Small* **2**, 458–475 (2006). DOI: 10.1002/smll.200500390
- [44] H. Kim, H. Terazono, H. Takei, and K. Yasuda, “DNA hybridization efficiency on concave surface nano-structure in hemispherical Janus nanocups,” *Langmuir* **30**, 1272–1280 (2014). DOI: 10.1021/la403557g
- [45] H. Takei, N. Bessho, A. Ishii, T. Okamoto, A. Beyer, H. Vieker, and A. Götzhäuser, “Enhanced infrared LSPR sensitivity of cap-shaped gold nanoparticles coupled to a metallic film,” *Langmuir* **30**, 2297–2305 (2014). DOI: 10.1021/la403407g
- [46] 「東レ・ダウコーニング シラン」、〈<http://www.dowcorning.co.jp/ja-JP/content/silanes/>〉。
- [47] 「シランカップリング剤とは - 信越シリコーン」、〈https://www.silicone.jp/catalog/pdf/SilaneCouplingAgents_J.pdf〉。
- [48] A. K. Chauhan, D. K. Aswal, S.P. Koiry, S. K. Gupta, J. V. Yakhmi, C. Sürgers, D. Guerin, S. Lenfant, and D. Vuillaume, “Self-assembly of the 3-aminopropyltrimethoxysilane multilayers on Si and hysteretic current–voltage characteristics,” *Appl. Phys. A* **90**, 581–589 (2008). DOI: 10.1007/s00339-007-4336-7

- [49] S. Naviroj, S. R. Culler, J. L. Koenig, and H. Ishida, “Structure and adsorption characteristics of silane coupling agents on silica and E-glass fiber; dependence on pH,” *J. Colloid Interface Sci.* **97**, 308–317 (1984). DOI: 10.1016/0021-9797(84)90301-1
- [50] L. C. P. M. de Smet, D. Ullien, M. Mescher, and E. J. R. Sudholter, “Organic surface modification of silicon nanowire-based sensor devices,” *Nanowires-Implementations and Applications* (2011). DOI: 10.5772/23861
- [51] P. B. Johnson and R. W. Christy, “Optical constants of noble metals,” *Phys. Rev. B* **6**, 4370–4379 (1972). DOI: 10.1103/PhysRevB.6.4370
- [52] E. N. Economou, “Surface plasmons in thin films,” *Phys. Rev.* **182**, 539–554 (1969). DOI: 10.1103/PhysRev.182.539
- [53] K. Yee, “Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell’s equations in isotropic media,” *IEEE Trans. Antennas Propag.* **14**, 302–307 (1966). DOI: 10.1109/TAP.1966.1138693
- [54] J.-P. Berenger, “Perfectly matched layer for the FDTD solution of wave-structure interaction problems,” *IEEE Trans. Antennas Propag.* **44**, 110–117 (1996). DOI: 10.1109/8.477535
- [55] J.-P. Berenger, “Three-dimensional perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves,” *J. Comput. Phys.* **127**, 363–379 (1996). DOI: 10.1006/jcph.1996.0181
- [56] J. Prikulis, P. Hanarp, L. Olofsson, D. Sutherland, and M. Käll, “Optical spectroscopy of nanometric holes in thin gold films,” *Nano Lett.* **4**, 1003–1007 (2004). DOI: 10.1021/nl0497171
- [57] M. Hentschel, T. Weiss, S. Bagheri, and H. Giessen, “Babinet to the half: coupling of solid and inverse plasmonic structures,” *Nano Lett.* **13**, 4428–4433 (2013). DOI: 10.1021/nl402269h
- [58] R. W. Gruhlke, W. R. Holland, D. G. Hall, “Optical emission from coupled surface plasmons,” *Opt. Lett.* **12**, 364–366 (1987). DOI: 10.1364/OL.12.000364

- [59] R. W. Gruhlke and D. G. Hall, “Transmission of molecular fluorescence through a thin metal film by surface plasmons,” *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1041–1042 (1988). DOI: 10.1063/1.100059
- [60] D. K. Gifford and D. G. Hall, “Emission through one of two metal electrodes of an organic light-emitting diode via surface-plasmon cross coupling,” *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4315–4317 (2002). DOI: 10.1063/1.1525882
- [61] J. van de Lagemaat, T. M. Barnes, G. Rumbles, S. E. Shaheen, T. J. Coutts, C. Weeks, I. Levitsky, J. Peltola, and P. Glatkowski, “Organic solar cells with carbon nanotubes replacing In₂O₃: Sn as the transparent electrode,” *Appl. Phys. Lett.* **88**, 233503 (2006). DOI: 10.1063/1.2210081
- [62] D. S. Hecht, L. Hu, and G. Irvin, “Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures,” *Adv. Mater.* **23**, 1482 (2011). DOI: 10.1002/adma.201003188
- [63] D. R. Cairns, R. P. Witte II, D. K. Sparacin, S. M. Sachsman, D. C. Paine, G. P. Crawford, and R. R. Newton, “Strain-dependent electrical resistance of tin-doped indium oxide on polymer substrates,” *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1425 (2000). DOI: 10.1063/1.126052
- [64] K. A. Sierros, N. J. Morris, K. Ramji, and D. R. Cairns, “Stresscorrosion cracking of indium tin oxide coated polyethylene terephthalate for flexible optoelectronic devices,” *Thin Solid Films* **517**, 2590–2595 (2009). DOI: 10.1016/j.tsf.2008.10.031
- [65] T. Minami and T. Miyata, “Present status and future prospects for development of non-or reduced-indium transparent conducting oxide thin films,” *Thin Solid Films* **516**, 1474–1477 (2008). DOI: 10.1016/j.tsf.2008.09.059
- [66] T. Dürkop, S. A. Getty, E. Cobas, and M. S. Fuhrer, “Extraordinary mobility in semi-conducting carbon nanotubes,” *Nano Lett.* **4**, 35–39 (2004). DOI: 10.1021/nl034841q
- [67] M. J. Allen, V. C. Tung, and R. B. Kaner, “Honeycomb carbon: a review of graphene,” *Chem. Rev.* **110**, 132–145 (2010). DOI: 10.1021/cr900070d

- [68] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *Science* **306**, 666–669 (2004). DOI: 10.1126/science.1102896
- [69] J. Wu, M. Agrawal, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, and P. Peumans, “Organic light-emitting diodes on solution-processed graphene transparent electrodes,” *ACS Nano* **4**, 43–48 (2010). DOI: 10.1021/nn900728d
- [70] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim, “Fine structure constant defines visual transparency of graphene,” *Science* **320**, 1308 (2008). DOI: 10.1126/science.1156965
- [71] R. B. Pode, C. J. Lee, D. G. Moon, and J. I. Han, “Transparent conducting metal electrode for top emission organic light-emitting devices: CaAg double layer,” *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4614–4616 (2004). DOI: 10.1063/1.1756674
- [72] D. S. Ghosh, L. Martinez, S. Giurgola, P. Vergani, and V. Pruneri, “Widely transparent electrodes based on ultrathin metals,” *Opt. Lett.* **34**, 325–327 (2009). DOI: 10.1364/OL.34.000325
- [73] B. O’Connor, C. Haughn, K. H. An, K. P. Pipe, and M. Shtein, “Transparent and conductive electrodes based on unpatterned, thin metal films,” *Appl. Phys. Lett.* **93**, 223304 (2008). DOI: 10.1063/1.3028046
- [74] H. D. Liu, Y. P. Zhao, G. Ramanath, S. P. Murarka, and G. C. Wang, “Thickness dependent electrical resistivity of ultrathin (≤ 40 nm) Cu films,” *Thin Solid Films* **384**, 151–156 (2001). DOI: 10.1016/S0040-6090(00)01818-6
- [75] M. G. Kang, T. Xu, H. J. Park, X. Luo, and L. J. Guo, “Efficiency enhancement of organic solar cells using transparent plasmonic Ag nanowire electrodes,” *Adv. Mater.* **22**, 4378–4383 (2010). DOI: 10.1002/adma.201001395
- [76] N. C. Lindquist, W. A. Luhman, S. H. Oh, and R. J. Holmes, “Plasmonic nanocavity arrays for enhanced efficiency in organic photovoltaic cells,” *Appl. Phys. Lett.* **93**, 123308 (2008). DOI: 10.1063/1.2988287

- [77] W. A. Luhman, S. H. Lee, T. W. Johnson, R. J. Holmes, and S. H. Oh, “Self-assembled plasmonic electrodes for high-performance organic photovoltaic cells,” *Appl. Phys. Lett.* **99**, 103306 (2011). DOI: 10.1063/1.3635385
- [78] S. Y. Chou and W. Ding, “Ultrathin, high-efficiency, broad-band, omni-acceptance, organic solar cells enhanced by plasmonic cavity with subwavelength hole array,” *Opt. Express*, **21**, A60–A76 (2013). DOI: 10.1364/OE.21.000A60
- [79] T. H. Reilly III, J. van de Lagemaat, R. C. Tenent, A. J. Morfa, and K. L. Rowlen, “Surface-plasmon enhanced transparent electrodes in organic photovoltaics,” *Appl. Phys. Lett.* **92**, 243304 (2008). DOI 10.1063/1.2938089
- [80] T. H. Reilly III, R. C. Tenent, T. M. Barnes, K. L. Rowlen, and J. van de Lagemaat, “Controlling the optical properties of plasmonic disordered nanohole silver films,” *ACS Nano* **4**, 615–624 (2010). DOI: 10.1021/nn901734d
- [81] M. G. Kang, M. S. Kim, J. Kim, and L. J. Guo, “Organic solar cells using nanoimprinted transparent metal electrodes,” *Adv. Mater.* **20**, 4408–4413 (2008). DOI: 10.1002/adma.200800750
- [82] M. G. Kang and L. J. Guo, “Metal transfer assisted nanolithography on rigid and flexible substrates,” *J. Vacuum Sci. Technol. B* **26**, 2421–2425 (2008). DOI: 10.1116/1.2993172
- [83] 河東田 隆, 半導体評価技術 (産業図書, 新日本印刷, 1989).
- [84] 「JIS K 7194:1994 導電性プラスチックの 4 探針法による抵抗率試験方法」、
〈<http://kikakurui.com/k7/K7194-1994-01.html>〉。
- [85] 「Solar Research — NREL」、〈<http://www.nrel.gov/solar/>〉。
- [86] G. Li, R. Zhu, and Y. Yang, “Polymer solar cells,” *Nat. Photonics* **6**, 153 (2012). DOI: 10.1038/nphoton.2012.11
- [87] G. Li, V. Shrotriya, J. S. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, “High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends,” *Nat. Mater.* **4**, 864 (2005). DOI: 10.1038/nmat1500

- [88] J. Nelson, “Organic photovoltaic films,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **6**, 87 (2002). DOI:10.1016/S1359-0286(02)00006-2
- [89] P. Docampo, J. M. Ball, M. Darwich, G. E. Eperon, and H. J. Snaith, “Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates,” *Nat. Commun.* **4**, 2761 (2013). DOI: 10.1038/ncomms3761
- [90] D. Kumaresan, R. P. Thummel, T. Bura, G. Ulrich, and R. Ziessel, “Color tuning in new metal-free organic sensitizers (bodipys) for dye-sensitized solar cells,” *Chem. Eur. J.* **15**, 6335–6339 (2009). DOI: 10.1002/chem.200900518
- [91] K. Kawano, R. Pacios, D. Poplavskyy, J. Nelson, D. DC Bradley, and J. R. Durrant, “Degradation of organic solar cells due to air exposure,” *Sol. Energy Mater Sol. Cells* **90**, 3520–3530 (2006). DOI: 10.1016/j.solmat.2006.06.041
- [92] D. Kearns and M. Calvin, “Photovoltaic effect and photoconductivity in laminated organic systems,” *J. Chem Phys.* **29**, 950 (1958). DOI: 10.1063/1.1744619.
- [93] C. W. Tang, “Two- layer organic photovoltaic cell,” *Appl. Phys. Lett.* **48**, 138 (1986). DOI: 10.1063/1.96937
- [94] S. R. Scully and M. D. McGehee, “Effects of optical interference and energy transfer on exciton diffusion length measurements in organic semiconductors,” *J. Appl. Phys.* **100**, 034907 (2006). DOI: 10.1063/1.2226687
- [95] R. R. Lunt, J. B. Benziger, and S. R. Forrest, “Relationship between crystalline order and exciton diffusion length in molecular organic semiconductors,” *Adv. Mater.* **22**, 1233–1236 (2010). DOI: 10.1002/adma.200902827
- [96] M. Hiramoto, H. Fujiwara, and M Yokoyama, “Three- layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments,” *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1062 (1991). DOI: 10.1063/1.104423
- [97] P. Schilinsky, C. Waldauf, and C. J. Brabec, “Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors,” *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3885 (2002). DOI: 10.1063/1.1521244

- [98] F. Padinger, R. S. Rittberger, and N. S. Sariciftci, “Effects of postproduction treatment on plastic solar cells,” *Adv. Funct. Mater.* **13**, 85–88 (2003). DOI: 10.1002/adfm.200390011
- [99] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, “High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends” *Nat. Mater.* **4**, 864 (2005). DOI: 10.1038/nmat1500
- [100] M. Reyes-Reyes, K. Kim, and D. L. Carroll, “Synthesis and properties of polythiophene benzyliene and their photovoltaic applications,” *Appl. Phys. Lett.* **87**, 83506 (2005). DOI: 10.4236/msa.2011.28137
- [101] 松尾 豊, 有機薄膜太陽電池の科学 (化学同人, 創栄図書印刷, 2011).
- [102] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, and Y. Cao, “Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure,” *Nat. Photonics* **6**, 591–595 (2012). DOI: 10.1038/nphoton.2012.190
- [103] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, and A. J. Heeger, “Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%,” *Nat. photonics* **3**, 297–302 (2009). DOI: 10.1038/nphoton.2009.69
- [104] A. W. Dweydari and C. H. B. Mee, “Oxygen adsorption on the (111) face of silver,” *Phys. Status. solidi. A* **17**, 247–250 (1973). DOI: 10.1002/pssa.2210170128
- [105] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C. W. Chu, and Y. Yang, “Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells,” *Appl. Phys. Lett.* **88**, 073508 (2006). DOI: 10.1063/1.2174093
- [106] S. M. Sze, *Semiconductor devices Physics and Technology 2nd ed.* (Argosy Publishing, R. R. Donnelley and Sons Inc, 2012) p. 288.
- [107] 山口 真史, M. A. Green, 木下 祥雄, 小島 信晃, 太陽電池の基礎と応用 -シリコンから有機・量子ナノまで- (丸善出版, 壮光舎印刷, 2010).
- [108] T. Fukami, T. Naruoka, T. Momose, N. Bamba, “Effects of sputtering atmosphere oxygen pressure on photocatalytic phenomena in anatase films,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L794 (2002). DOI: 10.1143/JJAP.41.L794

- [109] 坂間弘、鋤柄琢磨、小野敦、野村憲吾、田野倉敦、市川能也 “RF マグネトロンスパッタリング法を用いて作製した TiO_2 薄膜の光触媒活性,” 表面科学 **25**, 163–169 (2004). DOI: 10.1380/jsssj.25.163
- [110] N. Serpone, D. Lawless, and R. Khairutdinov, “Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO_2 particles: size quantization versus direct transitions in this indirect semiconductor?,” The journal of Physical Chemistry **99**, 16646–16654 (1995). DOI: 10.1021/j100045a026
- [111] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, “Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology,” Adv. Funct. Mater. **15**, 1617–1622 (2005).
- [112] J. Y. Kim, S. H. Kim, H.-H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, and A. J. Heeger, “New Architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer,” Advanced materials **18**, 572–576 (2006).
- [113] S. Albrecht, S. Schäfer, I. Lange, S. Yilmaz, I. Dumsch, S. Allard, U. Scherf, A. Hertwig, and D. Neher, “Light management in PCPDTBT: PC 70 BM solar cells: A comparison of standard and inverted device structures,” Organic Electronics **13**, 615–622 (2012).
- [114] J. P. Borgogno, B. Lazarides, and E. Pelletier, “Automatic determination of the optical constants of inhomogeneous thin films,” Appl. Opt. **21**, 4020–4029 (1982).
- [115] 「Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5 - NREL」, <<http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>>。
- [116] L. Wu, G. M. Kim, H. Nishi, and T. Tatsuma, “Plasmonic photovoltaic cells with dual-functional gold, silver, and copper half-shell arrays,” Langmuir **33**, 8976–8981 (2017).
- [117] J. Lagois and B. Fischer, “Experimental observation of surface exciton polaritons,” Phys. Rev. Lett. **36**, 680 (1976). DOI: 10.1103/PhysRevLett.36.680
- [118] I. Hirabayashi, T. Koda, Y. Tokura, J. Murata, and Y. Kaneko, “Surface exciton-polariton in CuBr ,” J. Phys. Soc. Jpn. **40**, 1215 (1976). DOI: 10.1143/JPSJ.40.1215

- [119] I. Hirabayashi, T. Koda, Y. Tokura, J. Murata, and Y. Kaneko, “Surface exciton polariton in CuCl and CuBr,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **43**, 173 (1977). DOI: 10.1143/JPSJ.43.173
- [120] Y. Tokura, T. Koda, I. Hirabayashi, and S. Nakada, “Surface exciton polariton in ZnSe,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 145 (1981). DOI: 10.1143/JPSJ.50.145
- [121] K. Tomioka, M. G. Sceats, and S. A. Rice, “Surface polaritons on molecular crystals: An experimental study of anthracene,” *J. Chem. Phys.* **66**, 2984 (1977). DOI: 10.1063/1.434366
- [122] D. L. Mills and E. Burstein, “Polaritons: the electromagnetic modes of media,” *Rep. Prog. Phys.* **37**, 817 (1974). DOI: 10.1088/0034-4885/37/7/001
- [123] X. Ma, J. Hua, W. Wu, Y. Jin, F. Meng, W. and H. Tian, “A high-efficiency cyanine dye for dye-sensitized solar cells,” *Tetrahedron* **64**, 345–350 (2008). DOI: 10.1016/j.tet.2007.10.094
- [124] S. Tatay, S. A. Haque, B. O’Regan, J. R. Durrant, W. J. H. Verhees, J. M. Kroon, A. Vidal-Ferran, P. Gaviña, and E. Palomares, “Kinetic competition in liquid electrolyte and solid-state cyanine dye sensitized solar cells,” *J. Mater. Chem.* **17**, 3037–3044 (2007). DOI: 10.1039/B703750C
- [125] S. Kéna-Cohen and S. R. Forrest, “Room-temperature polariton lasing in an organic single-crystal microcavity,” *Nat. Photonics* **4**, 371 (2010). DOI: 10.1038/nphoton.2010.86
- [126] D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, M. S. Skolnick, T. Virgili, S. Walker, and D. M. Whittaker, “Strong exciton-photon coupling in an organic semiconductor microcavity,” *Nature* **395**, 53 (1998). DOI: 10.1038/25692
- [127] P. A. Hobson, W. L. Barnes, D. G. Lidzey, G. A. Gehring, D. M. Whittaker, M. S. Skolnick, and S. Walker, “Strong exciton-photon coupling in a low-Q all-metal mirror microcavity,” *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3519 (2002). DOI: 10.1063/1.1517714
- [128] J. Moll, S. Daehne, J. R. Durrant, and D. A. Wiersma, “Optical dynamics of excitons in J aggregates of a carbocyanine dye,” *J. Chem. Phys.* **102**, 6362 (1995). DOI: 10.1063/1.1703017

- [129] I. Pockrand, A. Brillante, and D. Möbius, “Exciton-surface plasmon coupling: An experimental investigation,” *J. Chem. Phys.* **77**, 6289 (1982). DOI: 10.1063/1.443834
- [130] J. Dintinger, S. Klein, F. Bustos, W. L. Barnes, and T. W. Ebbesen, “Strong coupling between surface plasmon-polaritons and organic molecules in subwavelength hole arrays,” *Phys. Rev. B* **71**, 035424 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.71.035424
- [131] C. Bonnand, J. Bellessa, and J. C. Plenet, “Properties of surface plasmons strongly coupled to excitons in an organic semiconductor near a metallic surface,” *Phys. Rev. B* **73**, 245330 (2006). DOI: 10.1103/PhysRevB.73.245330
- [132] J. Bellessa, C. Bonnand, and J. C. Plenet, “Strong coupling between surface plasmons and excitons in an organic semiconductor,” *Phys. Rev. Lett.* **93**, 036404 (2004). DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.036404
- [133] C. C. Katsidis and D. I. Siapkas, “General transfer-matrix method for optical multilayer systems with coherent, partially coherent, and incoherent interference,” *Appl. opt.* **41**, 3978–3987 (2002). DOI: 10.1364/AO.41.003978
- [134] *HOYA OPTICAL GLASS TECHNICAL DATA* (1985) p. 40.
- [135] A. Vial, and T. Laroche, “Comparison of gold and silver dispersion laws suitable for FDTD simulations,” *Appl. Phys. B* **93**, 139–143 (2008). DOI: 10.1007/s00340-008-3202-4
- [136] H. Ehrenreich, H. R. Philipp, and B. Segall, “Optical properties of aluminum,” *Phys. Rev.* **132**, 1918 (1963). DOI: 10.1103/PhysRev.132.1918

学会やシンポジウムでの発表実績

論文

- [1] Kentaro Takatori, Takayuki Okamoto, and Koji Ishibashi, “Surface-plasmon-induced ultra-broadband light absorber operating in the visible to infrared range.” *Opt. Express* **26**, 1342 (2018). DOI: 10.1364/OE.26.001342
- [2] Kentaro Takatori, Takayuki Okamoto, Koji Ishibashi, and Ruggero Micheletto, “Surface exciton polaritons supported by a J-aggregate-dye/air interface at room temperature,” *Opt. Lett.* **42**, 3876-3879 (2017). DOI:10.1364/OL.42.003876
- [3] Kentaro Takatori, Takayuki Nishino, Takayuki Okamoto, Hiroyuki Takei, Koji Ishibashi, and Ruggero Micheletto, “Indium-free organic thin-film solar cells using a plasmonic electrode,” *J. Phys. D* **49**, 185106 (2016). DOI: 10.1088/0022-3727/49/18/185106

国際学会

- [1] Kentaro Takatori, Takayuki Nishino, Takayuki Okamoto, Hiroyuki Takei, Ruggero Micheletto, and Koji Ishibashi, “Surface-plasmon-induced broadband light absorbers,” OSA Light, Energy and the Environment Congress, Boulder, Nov. 6-9 (2017).
- [2] Kentaro Takatori, Takayuki Okamoto, Koji Ishibashi ” Surface-plasmon-induced ultra broadband light absorption ranged from visible to infrared,” The 8th International Conference on Surface Plasmon Photonics, Taipei, May 22-26, (2017).
- [3] Kentaro Takatori, Takayuki Nishino, Takayuki Okamoto, Hiroyuki Takei, Koji Ishibashi, and Ruggero Micheletto ”Indium-free organic solar cells using a plasmonic electrode,” The 14th International Conference of Near-Field Optics, Nanophotonics and Related Techniques, Hamamatsu, Sep. 4-8, (2016).

[4] Kentaro Takatori, Takayuki Nishino, Takayuki Okamoto, Hiroyuki Takei, Koji Ishibashi, and Ruggero Micheletto, “Rare-metal-free organic thin-film solar cells using a plasmonic electrode,” 26th International Micro processes and Nanotechnology Conference (MNC2013), Sapporo, Nov. 7 (2013).

国内学会

[1] 鷹取賢太郎, 岡本隆之, 石橋幸治, “島状アルミニウム MIM 構造による紫外-近赤外広帯域光吸収,” 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡 福岡国際会議場・国際センター・福岡サンパレス, 9 月 5-8 日 (2017).

[2] 岡本隆之, 鷹取賢太郎, 石橋幸治, “凹凸 MIM 超広帯域光吸収体の FDTD 解析,” 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡 福岡国際会議場・国際センター・福岡サンパレス, 9 月 5-8 日 (2017).

[3] 鷹取賢太郎, 岡本隆之, 石橋幸治, “凹凸 MIM による可視-赤外超広帯域光吸収,” 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 横浜 パシフィコ横浜, 3 月 14-17 日 (2017).

[4] Kentaro Takatori, Takayuki Okamoto, and Koji Ishibashi “Plasmon induced visible-infrared broadband absorption using perforated MIM structure,” 第 14 回 異分野交流の夕べ, 和光 理化学研究所, 10 月 6 日 (2016).

[5] 鷹取賢太郎, 岡本隆之, 石橋幸治 “MIM 構造による可視-赤外広帯域光吸収,” 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 新潟 朱鷺メッセ, 9 月 13-16 日 (2016).

[6] 佐藤将太郎, 岡本隆之, 川本益揮, 鷹取賢太郎, 磯島隆史, 佐々高史, 佐々木健夫, 石橋幸治, “表面プラズモンを利用したアゾベンゼン薄膜の回折光増強,” 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 3 月 19 日 (2016).

[7] 鷹取賢太郎, “インジウムフリープラズモン増強太陽電池,” 国際光年記念シンポジウム～国際光年記念式典～, 東京大学 本郷キャンパス, 4 月 21 日 (2015).

[8] 鷹取賢太郎, 岡本隆之, 石橋幸治, ルジェロ・ミケレット, “J 会合体色素/空気界面における表面励起子ポラリトン,” 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 札幌, 9 月 17 日 (2014).

[9] Kentaro Takatori, Takayuki Nishino, Takayuki Okamoto, Hiroyuki Takei, Koji Ishibashi, and Ruggero Micheletto, “Indium-free organic thin-film solar cells with a plasmonic electrode,” The 1st CEMS Topical Research Camp , Atami, July 17-18 (2014).

[10] 鷹取賢太郎, 西野貴幸, 岡本隆之, 竹井弘之, 石橋幸治, ルジェロ・ミケレット, “プラズ

モニック電極を用いたレアメタルフリー有機薄膜太陽電池,” 2014年第9回ナノテク交流シンポジウム, 横浜国立大 常盤台キャンパス, 3月7日 (2014).

[11] Takayuki Okamoto, Kentaro Takatori, Takayuki Nishino, Hiroyuki Takei, Koji Ishibashi, and Ruggero Micheletto, “Organic thin film solar cells with a plasmonic structure,” RIKEN-ICCAS-IOP-PKU-Tsinghua Joint Symposium on Materials Science, Wako, November 11 (2013).

[12] 鷹取賢太郎、西野貴幸、岡本隆之、竹井弘之、石橋幸治、ルジェロ・ミケレット, “プラズモニック電極を用いたレアメタルフリー有機薄膜太陽電池,” 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 京田辺, 9月19日 (2013).

[13] Takayuki Okamoto, Kentaro Takatori, Ruggero Micheletto, and Koji Ishibashi, “Absorption-Induced Transparency in Plane Metallic Films,” 第73回応用物理学会学術講演会, 松山, 9月11日 (2012).

[14] 岡本隆之、鷹取賢太郎、及川虎太郎、ルジェロ・ミケレット, “プラズモン結晶における表面プラズモンとエキシトンとの強結合の観測,” ナノオプティクス研究グループ研究討論会第20回記念シンポジウム, 横浜, 5月23日 (2012).

特許出願

[1] 鷹取賢太郎, 岡本隆之, “光吸収体, ボロメーター, 赤外線吸収体, 太陽熱発電装置, 放射冷却フィルム, 及び光吸収体の製造方法”, 特願2016-169692, 8月31日 (2016).

謝辞

始めに、お忙しい中本論文の審査をしていただいた岡本隆之連携教授、梶川浩太郎教授、伊藤治彦准教授、岩見健太郎准教授、三宮工准教授、松下祥子准教授に心より感謝を申し上げます。岡本先生には私が学部4年生のころから実質的に指導していただきました。その中では実験に関するアドバイスにとどまらず、レポートや論文の書き方、研究発表の仕方また申請書の書き方まで指導していただきました。ここに深く感謝を申し上げます。梶川先生には博士後期課程からお世話になり、研究室のゼミにも参加させていただきました。

理化学研究所石橋極微デバイス工学研究室の石橋幸治主任研究員と西野貴幸客員研究員に感謝いたします。石橋先生には研究室に研修生として受け入れていただきました。西野先生には太陽電池の測定に用いる系と測定制御プログラムを作製していただき、また本研究に限らず様々なご助言をいただきました。

東洋大学大学院生命科学研究科の竹井弘之教授に感謝いたします。竹井先生には本研究のプラズモニク電極の元となる粒子を定着した基板を作製していただきました。またその作製手法について教えていただき、実験がうまくいかなかったときに貴重なご助言をいただきました。

理化学研究所田中メタマテリアル研究室の田中拓男主任研究員に感謝いたします。本論文における吸収率や消衰率の測定に欠かせない分光光度計を使わせていただきました。

石橋極微デバイス工学研究室で同じく研修生の鈴木克弥君、萩原典之君、稲田春来君、島龍之介君に感謝します。空き時間にスポーツをして遊んだり、夜は飲みに行くなど楽しい時間を過ごしました。飲み会やバーベキューなど楽しい会を企画してくれてありがとう。また辻村翔さん、和田賢二君はじめ卒業生の皆様にも大変お世話になりました。重ねて感謝申し上げます。

最後に博士課程までサポートしてくれた両親に感謝します。