

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
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： 物理電子システム創造 専攻
Department of
学生氏名： 鷹取 賢太郎
Student's Name

申請学位(専攻分野)： 博士 (工学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員(主)： 岡本 隆之
Academic Supervisor(main)
指導教員(副)： 梶川 浩太郎
Academic Supervisor(sub)

要旨(和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

表面プラズモン共鳴による強い光吸収は一般的には狭帯域であり、バイオセンサーやナノ定規などへと応用されている。一方で広帯域の光吸収は太陽電池や熱輻射デバイスなど様々な光学デバイスへの応用が期待される。しかし、表面プラズモン共鳴による広帯域光吸収の報告は狭帯域のものに比べると非常に少ない。また吸収率 50%以上の波長領域を吸収帯域と定義したとき、先行研究において報告された吸収帯域は最大のものでも 2 オクターブに満たない。

本論文では表面プラズモン共鳴による吸収増強効果を用いた 2 種類の広帯域光吸収体を提案している。いずれの吸収体においても、シリカ粒子を用いたコロイダルリソグラフィによって金属薄膜にランダムな凹凸構造を形成している。コロイダルリソグラフィは安価なナノ構造の形成手法であり、容易に大面積に適用可能であるという特長を有している。本吸収体では粒子は部分的に凝集して配置され、その結果様々な形状と大きさを有する凹凸構造を形成している。これらがそれぞれ異なる表面プラズモン共鳴波長を有する吸収体として機能することによって、全体として広帯域光吸収が実現されている。また 2 次元に等方的なランダム構造を持つことによって偏光依存性が排除されている。

ひとつめの広帯域光吸収体は金属/誘電体/金属(MIM)構造の入射側の金属薄膜に凹凸を設けた構造(凹凸 MIM)である。凹凸はガラス基板に固定した直径 50nm のシリカ粒子の上に金属を蒸着することによって作製した。本吸収体では誘電体として polymethyl methacrylate (PMMA)を用い、もう一方の金属薄膜は透過率がほぼゼロとなる膜厚とした。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吸収スペクトルを示した。特に銀を用い、粒子の被覆率が 41%のときに波長 0.4–3.2 μm の 3 オクターブにわたる広帯域で光吸収を示した。さらに測定によって得られた消衰スペクトルからガラス基板と空気の界面の表面反射を計算によって取り除いたところ、凹凸 MIM の吸収は入射角および偏光にほとんど依存しないことが分かった。

次に光吸収の原理について調べるために凹凸 MIM をモデル化し、時間領域差分法を用いた計算と解析を行った。走査型電子顕微鏡(SEM)で凹凸 MIM の断面を観察したところ、粒子上に製膜された金属薄膜とガラス上の金属薄膜は離れており、また PMMA 薄膜と厚い金属薄膜の界面は平坦であることが分かった。この結果から、本研究では粒子上の金属薄膜の形状を被覆角 θ によって特徴づけられる部分球殻形状とした。SEM 像から粒子の座標を取り込んだモデルを用いて吸収率の計算を行ったところ、 $\theta=50^\circ$ のときに最も実験値に近いスペクトルが得られた。さらに単純なモデルとして、隣接する 1–3 個の粒子のみからなる凹凸 MIM の吸収スペクトルの計算結果から、接する粒子の数が増えるにしたがって吸収ピークが長波長側にシフトすることが分かった。また共鳴波長における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ナノ開孔という 2 つの相補的な構造によって互いにバビネの原理を満たす局在型表面プラズモンが担持されていることが示された。この相補性が凹凸 MIM の吸収が偏光に依存しない理由と考えられる。

2つめに有機太陽電池の透明電極としての広帯域光吸収体としてランダムに配置された直径 100 nm の円開孔を有する銀薄膜(プラズモニック電極)を提案している。有機太陽電池においては一般的に酸化インジウムスズ(ITO)が透明電極として用いられている。しかし ITO は高価であり、柔軟性が低いことから代替電極が求められている。

ガラス基板に定着したシリカ粒子の上に銀薄膜を蒸着し、スコッチテープで粒子を除去することによって作製した膜厚 30 nm のプラズモニック電極のシート抵抗(～15 Ω/□)は ITO 電極と同程度であった。また、可視域における透過率、反射率および消衰率はおおよそ 35%、15%および 50%であった。

このプラズモニック電極を ITO 電極と置き換えた逆型の有機太陽電池(プラズモニック太陽電池)を作製した。電子輸送層に TiO₂、有機活性層に poly(3-hexylthiophene):[6, 6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester、正孔輸送層に MoO₃ および正極に銀を用いた。それぞれの層の膜厚を変換効率に対して最適化した。プラズモニック電極の透過率は ITO 電極の 3 分の 1 ほど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(2.23%)は従来型の太陽電池のそれ(2.41%)と同程度の値を示した。これは表面プラズモンが発電に大きく貢献したことを示唆している。実際、プラズモニック太陽電池の外部量子効率(EQE)の約半分が表面プラズモンの寄与によるものであることが分かった。またプラズモニック太陽電池の EQE は波長 400 nm および 620 nm 以上の領域において ITO を用いた太陽電池より大きくなった。これらの実験結果より、本プラズモニック電極が ITO 電極の代替となり得ることが分かった。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： 物理電子システム創造 専攻
Department of
学生氏名： 鷹取 賢太郎
Student's Name

申請学位(専攻分野)： 博士 (工学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員(主)： 岡本 隆之
Academic Supervisor(main)
指導教員(副)： 梶川 浩太郎
Academic Supervisor(sub)

要旨(英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Tow types of broadband light absorbers consisting of thin metallic films with randomly arranged nanobumps or nanoholes are proposed. The random structures convert broadband incident light into surface plasmon polaritons (SPPs), which induce strong light absorption by the metal. Both nanobumps and nanoholes were fabricated with a colloidal lithography, which is suitable for fabricating device with large area at low cost.

One absorber, which I call the bumpy MIM, is based on a metal / insulator / metal (MIM) structure, of which incident-side thin metal film with randomly arranged nanobumps are introduced. The bumpy MIMs exhibited broadband absorption spectra without angular or polarization dependence. Especially, the bumpy MIM made of silver exhibited the broadest absorption band ranged from 0.4 to 3.2 μm corresponding to a three-octave band width. Then, I investigated the mechanism of the broadband absorption using the finite-difference time-domain method. Calculated absorption spectra of the bumpy MIMs consisting of 1, 2, or 3 particles in a row showed that the absorption peak redshifted toward longer wavelength as the number of particles increased. This result indicates that the randomly arranged metal nanobumps, which have different shapes and sizes, worked as absorbers with different resonant wavelengths resulting in the broadening the absorption band. Calculated electromagnetic field distribution suggested that the localized SPPs were excited both in the thin metal film on the particles and the nanoholes in the thin metal film. These complementary structures eliminate the polarization dependence of the absorber.

The other absorber is a silver thin film with randomly arranged nanoholes, which I call the plasmonic electrode. I fabricated an organic solar cell whose indium tin oxide electrode (ITO) was replaced with the plasmonic electrode (plasmonic OSC). Although the transmittance of the plasmonic electrode was only one third of that of the ITO electrode, obtained conversion efficiency of the plasmonic OSC was almost comparable to that of the OSC with an ITO electrode. This result indicated SPPs significantly contributed to the current generation.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research ReposITORY Website (T2R2).