

課題番号 : F-14-HK-0074
 利用形態 : 共同研究
 利用課題名(日本語) : 銀-コバルトナノロッド構造を担持した酸化チタン薄膜の光電変換特性
 Program Title (English) : Photoelectric conversion properties of TiO₂ films with Ag/Co nanorods
 利用者名(日本語) : 渡部愛理、近松 彰、廣瀬 靖、長谷川 哲也
 Username (English) : Anri Watanabe, Akira Chikamatsu, Yasushi Hirose, Tetsuya Hasegawa
 所属名(日本語) : 東京大学大学院理学系研究科
 Affiliation (English) : School of Science, The University of Tokyo

1. 概要(Summary)

局在表面プラズモン共鳴を示す金や銀などの金属ナノ構造を担持した酸化チタン電極では、可視から近赤外の波長域で光電流が観測される。特に、銀は金に比べ高い光電場増強効果を示し、溶液に接した銀ナノ構造から酸化チタンに電子移動し、光電流が発生することが知られている。しかし、銀ナノ構造は化学的に不安定であり、硫化や酸化によりすぐに劣化してしまうという問題がある。これまで我々は、銀ナノロッド構造を酸化チタントリクス中に埋め込むことにより、大気中で安定な銀-コバルト共添加酸化チタン薄膜を作製し、400-600 nmの可視光領域でプラズモン共鳴を示すことを見出した。本研究ではこの薄膜の光電変換特性を光電気化学測定により明らかにした。

2. 実験(Experimental)

・主な装置

光電気化学測定装置、半導体薄膜堆積装置

・実験方法

Ag₂₀Co₅(TiO₂)₉₅ アナターゼ薄膜はニオブドープのチタン酸ストロンチウム (Nb:SrTiO₃) 基板上にパルスレーザー堆積法を用いて作製した。光電変換特性は作用極・対極・参照電極をそれぞれ銀-コバルト共添加酸化チタン薄膜・Pt ワイヤ・飽和カロメル電極とし、三電極式の光電気化学計測システムを用いて測定した。光電変換効率 (IPCE) のアクションスペクトルを計測するために、キセノン光源からのプローブ光をバンドパスフィルターを通して単色光とし、各波長における IPCE 値を観測した。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

銀-コバルトナノロッド構造の表面を酸化チタン膜で保護したままの状態では光電流は観測されなかったが、初めに作用電極に対して+0.3 V vs. SCEの電位を100秒間印加して一部の銀を溶出させると、+0.1 V vs. SCEの印加電位において光照射時に銀イオンを溶出しながら光電流が観測されることを明らかにした。本結果は、銀から酸化チタンへ電子移動

していることを意味している。Fig. 1に、IPCEのアクションスペクトルと消衰スペクトルを示す。IPCEアクションスペクトルは、局在表面プラズモン共鳴ピークと波長・形状の点でおおよそ一致することから、IPCEの増強が銀の局在表面プラズモン共鳴に起因することが明らかとなった。

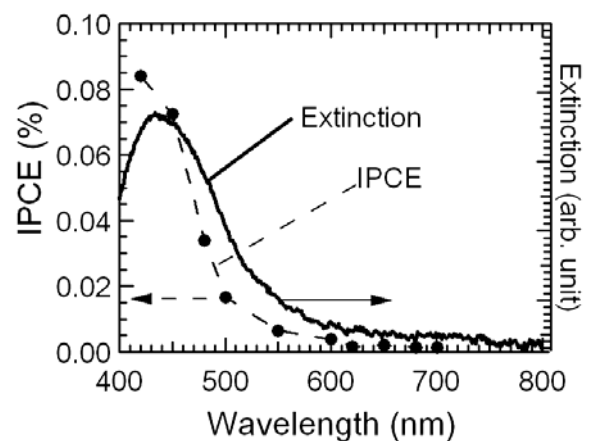


Fig. 1. IPCE action spectrum and extinction spectrum of Ag, Co co-doped TiO₂ film.

4. その他・特記事項(Others)

・参考文献

- (1) Y. Tian *et al*, *Chem. Commun.*, **16** (2004) 1810.
- (2) Y. Nishijima *et al*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1** (2010) 2031.
- (3) L. Wang *et al*, *Optics Express*, **19** (2011) 10640.
- (4) A. Watanabe *et al*, JSAP 59th Spring Meeting, (2012) 18p-B11-3.

・共同研究者：(北大電子研) 上野 貢生、三澤 弘明

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) A. Watanabe, Y. Kotake, Y. Kamata, A. Chikamatsu, K. Ueno, H. Misawa, T. Hasegawa, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 25-29 (2014).

6. 関連特許(Patent)

なし