

課題番号 : F-15-HK-0061  
利用形態 : 共同研究  
利用課題名(日本語) : 酸化チタンナノホールアレイ電極を用いたプラズモン光電変換系の構築  
Program Title (English) : Plasmon-induced photoelectric conversion using TiO<sub>2</sub> nanohole array  
利用者名(日本語) : 近藤敏彰  
Username (English) : T. Kondo  
所属名(日本語) : 首都大学東京都市環境科学研究科  
Affiliation (English) : Faculty & Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University

## 1. 概要(Summary)

金属ナノ構造体は局在表面プラズモン (LSP) にもとづく光捕集効果を有しており、3次元配列化することで光捕集効果の効率化が期待できる。自己組織化プロセスにもとづく手法によれば金属ナノ構造配列の大面積化が容易となり、光電変換系のスケールアップが可能になるものと期待できる。本課題では、代表的な自己規則化材料の一つである酸化チタンナノホールアレイ (TiO<sub>2</sub>-NHA) の幾何学形状および半導体特性に着目し、TiO<sub>2</sub>-NHA を用いた金属ナノ構造体の3次元配列の形成と光電変換系への応用に関して検討を行った。

## 2. 実験(Experimental)

### 【利用した主な装置】

原子層堆積装置 (SUNAL-R)、電界放射型走査型電子顕微鏡 (JSM-6700FT)、集束イオンビーム加工観察装置 (FB-2100)、収差補正走査型透過電子顕微鏡 (JEM-ARM200F)

### 【実験方法】

Ti 板をフッ化アンモニウムを含むエチレングリコール溶液中にて陽極酸化することで、Ti 板の表面に TiO<sub>2</sub>-NHA を形成した。この後、大気中 450°C で焼成することで酸化チタンの結晶性を向上させた。TiO<sub>2</sub>-NHA の表面および細孔壁への金ナノ粒子 (Au-NPs) の担持は、以下の操作を 10 回繰り返すことで行った。TiO<sub>2</sub>-NHA を塩化金酸水溶液に浸漬させ減圧し、水素化ホウ素ナトリウム水溶液に浸漬させて減圧した。次に、超純水に浸漬させて減圧し、乾燥させた。得られた試料の幾何学形状は、走査型電子顕微鏡、走査透過型電子顕微鏡 (STEM) を用いて観察した。STEM 観察用の試料の作製は、集束イオンビーム (FIB) 装置を用いて行った。試料の光電変換特性は、三電極系にて IPCE (Incident Photon to Current Efficiency) アクションスペクトルを測定することで評価した。電解液には、0.1 M 過塩素酸カリウム水溶液

を用い、対極と参照極には、Pt ワイヤと Ag/AgCl 電極を用いた。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Au-NPs を担持した TiO<sub>2</sub>-NHA の STEM 観察像を Fig. 1 (left) に示す。ナノ細孔中に Au-NPs が形成されている様子が観察された。Au-NPs の直径は 10-20 nm であった。

Fig. 1 (right) に Au-NPs を担持した TiO<sub>2</sub>-NHA を用いて測定した IPCE アクションスペクトルを示す。Au-NPs を担持していない場合の IPCE アクションスペクトルにおいて、可視光帯域での光電変換は確認されなかったのに対し、Au-NPs を担持した試料の場合には、LSP の共鳴波長に応じた可視光波長帯域での光電変換が確認された。このことから、光電変換効率の改善には LSP の光捕集効果が寄与したものと考えられる。

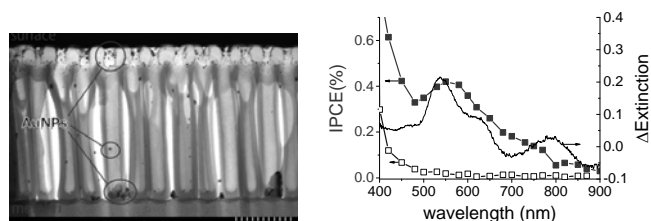


Fig. 1 STEM image of TiO<sub>2</sub>-NHA loaded with Au-NPs (left) and IPCE action spectra of TiO<sub>2</sub>-NHA with (■) and without (□) Au-NPs (right).

## 4. その他・特記事項(Others)

・共同研究者

(首都大都市環境) 益田秀樹

(北大電子研) 高倉稜平、押切友也、上野貢生、三澤弘明

## 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

(1) 高倉稜平、押切友也、上野貢生、Hui-Ping Wu, Eric Diau, 近藤敏彰、益田秀樹 日本化学会第96春季年会、1A3-42、同志社大学 (京田辺)、平成 28 年 3 月 24 日

## 6. 関連特許(Patent)

なし。