

# 色素-金属ナノ粒子組織体の光電変換特性

山 田 淳

## Photoelectric Conversion in Organized Systems of Dyes and Metal Nanoparticles

Sunao YAMADA

Localized surface plasmon resonance on metal nanoparticle multistructures has materialized substantial enhancement in the photocurrent generation from organic dyes that were immobilized on the multistructure surfaces. The results were ascribed from enhanced yields of excited states leading to photoinduced electron-transfer reactions between the molecules.

**Key words:** photoelectric conversion, metal nanoparticles, organic photocells, surface plasmon resonance, plasmonics

金や銀の貴金属ナノ粒子やナノ構造は、紫外～近赤外域の光と相互作用して局在表面プラズモン共鳴 (localized surface plasmon resonance: LSPR) をおこす。このような LSPR がおこっている状況下では光がプラズモンに変換されている状態であり、その結果、形成されたナノ空間では局所的な増強電場が発生する。また、LSPR はナノ空間の誘電率にきわめて敏感に感応し、LSPR の周波数 (波長) が変化する。このような光学的に特異な環境を作り出す LSPR は、計り知れない光応用技術を生み出すものとして近年注目が高まっている<sup>1,2)</sup>。

興味深い現象の一例を紹介する。図 1 (a) は、直径 180 nm の微細孔を周期的にもつ厚さ 180 nm の銀ナノホールアレイの走査型電子顕微鏡写真である。これにローダミン色素をドーブしたポリメチルメタクリレートフィルムを貼り付けて吸収スペクトルを測定すると、ガラス基板に貼り付けた場合に比べて約 9 倍吸光度が増大する現象が見いだされている (図 1 (b))<sup>3)</sup>。このように、LSPR がおこるナノ空間では、照射光に比べて著しく増強された光が分子と相互作用するような現象がおこる。そのため、分子は効率よく励起されることになる。類似した現象は、ナノ粒子を組織化した構造体を用いてもおこりうる。その結果、色素の光誘起電子移動反応で駆動する光電変換の効率が増大し、

素子の高感度が実現できるものと期待される。本稿では、金や銀のナノ粒子より成る組織体を用いた光電変換の研究側について、筆者らの成果を含めて解説する。

### 1. 固体有機光電変換素子

まず、有機薄膜太陽電池への応用例について述べる。Kim ら<sup>4)</sup> は、図 2 (a) に示すようなヘテロジャンクション型の太陽電池を試作している。インジウム-スズ酸化物 (ITO) 透明電極にポリアニオンであるポリスチレンスルホン酸ナトリウム塩 (PSS) とポリカチオンであるポリアリルアミン塩を修飾した。この上にパルス電解法によって平均粒子径 13 nm の銀ナノ粒子を析出させた (図 2 (b))。この上にポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) と PSS の混合薄膜、さらにポリ-3-ヘキシルチオフェン (P3HT) とフラーレン誘導体 (PCBM) の混合薄膜をそれぞれスピンコート法により塗布した構造の p-n 接合に基づく太陽電池を作製した。電池の特性を 300~800 nm の範囲で測定し、銀ナノ粒子が存在しないものと比べて~20% の性能が向上することを見いだしている。

一方、Chen ら<sup>5)</sup> は、蒸着法で金ナノ構造を付与した類似のヘテロジャンクション型有機薄膜太陽電池を試作している。白色光照射による短絡電流は、金ナノ構造が存在す

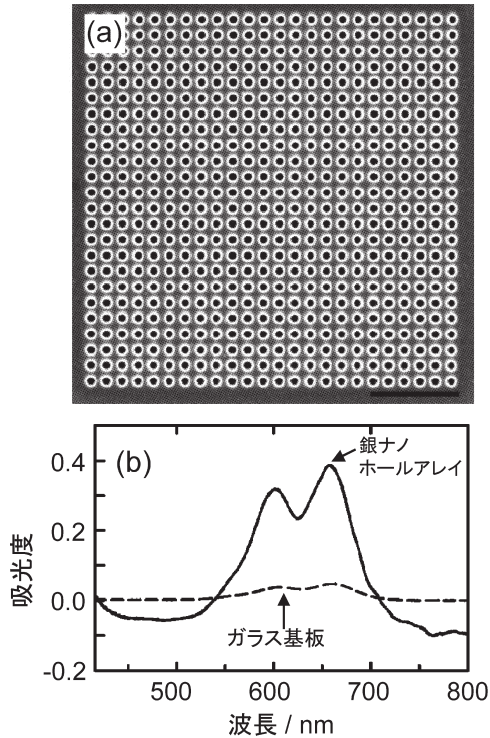


図1 銀ナノホールアレイのSEM写真 (a) とローダミン色素の吸収スペクトルの比較 (b)。

ると20~30%向上する。特に450 nmより長波長域、すなわち金ナノ構造のプラズモンバンドが観測される波長域で増強効果が大きくなることなどから、LSPRの効果を示唆している。

このように、有機色素を用いる太陽電池に金や銀のナノ粒子・ナノ構造が用いられるようになってきた。同様の傾向は無機太陽電池についても認められる<sup>6,7)</sup>。しかしながら、これらの報告ではLSPRの作用機序が未だに不明確であり、最適化されているかどうか不明確である。特に有機色素を用いる場合には、色素の励起は光電変換機構の核をなすプロセスであり、より分子論的立場に立ち戻った研究が高性能化に不可欠である。そこで筆者らは、より単純化した有機光電変換薄膜を試作し、機構解明と高精度化を目指した研究をすすめている。

## 2. 湿式光電変換系による検討

植物の光合成は究極の光エネルギー変換システムであり、色素の光誘起電子移動反応を光電変換に活用するアプローチは有効である。筆者らは、光合成反応中心を模した光電変換系を自己集合単分子膜ではじめて実現した<sup>8)</sup>。このような光電変換系は、分子設計による光電変換特性（特に波長依存性）が容易であることや製膜が簡便であるなどの特徴を備えており、基礎的検討を行う系としても適して

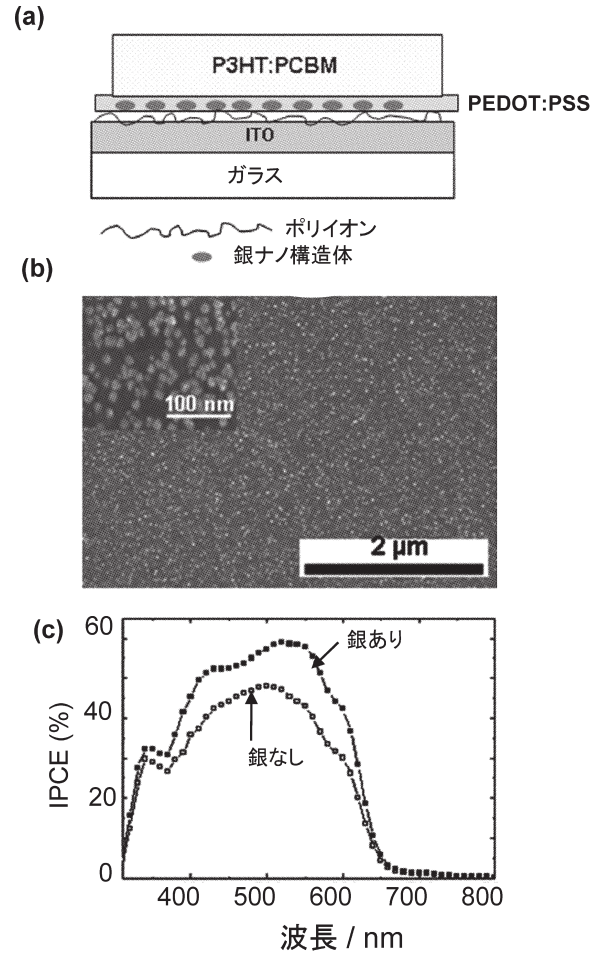


図2 銀ナノ粒子を付与したヘテロジャンクション型有機薄膜太陽電池の構式図 (a)、銀ナノ粒子層のSEM写真 (b)、銀ナノ粒子がある場合とない場合の光電変換効率 (IPCE 値) の比較 (c)。

いる。しかしながら、電極となる金属の直近に色素が配置されるため、色素の励起状態が金属でクエンチ（消失）される傾向が強い。したがって、電極となる金属にプラズモン電場を発生するナノ構造を付与すれば、LSPRによる色素の励起効率を高めることができ、光誘起電子移動で駆動する光電変換の効率を向上させることができると期待される。

表面プラズモンを活用した単分子膜系での光電変換については、プリズムを用いる全反射モードで発生させたエバネッセント光を用いて金薄膜表面に形成したポルフィリン単分子膜の研究がある<sup>9)</sup>。また、蒸着銀薄膜表面にルテニウム色素のラングミュア・プロジェクト膜を修飾した系についても同様の研究が報告されている<sup>10)</sup>。

筆者らは、色素と金ナノ粒子から成る組織体の作製方法について検討を開始した<sup>11)</sup>。まず、金ナノ粒子とチオール系色素との自己集合を交互に繰り返す交互積層法により、色素-金ナノ粒子組織体をITO電極上に作製した (図3)。

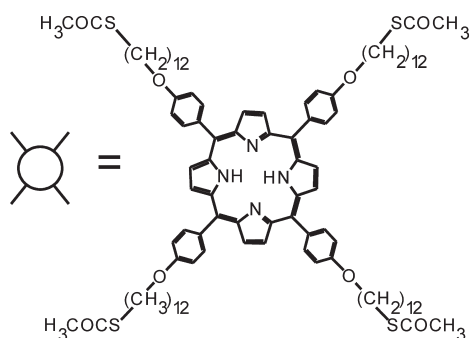
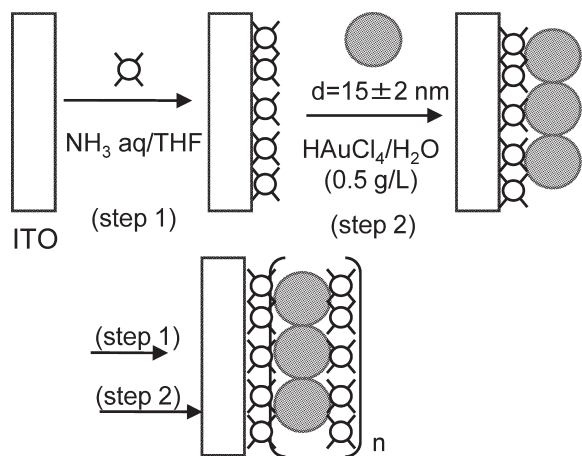


図3 交互自己集合によるポルフィリン色素と金ナノ粒子との組織体作製スキーム。

自己集合を繰り返すに伴い色素の吸収も光電流も増大し、明確な三次元構造体の形成が実現できた。しかし、この方法では積層化の効率が悪く、LSPRの効果としては不明確であった。そこで、金ナノ粒子の組織化数を改善するため、塩析法によって金ナノ粒子が堆積したスポンジ状の電極を作製し、その表面にチオール系色素を自己集合により修飾した構造体について検討した<sup>12-14)</sup>。すなわち、クエン酸イオンで保護された金ナノ粒子のコロイド溶液に塩を添加すると、金ナノ粒子が凝集して沈殿する。この沈殿物は多孔性の三次元ナノ構造体であり、多孔性金ナノ構造電極として機能する。この方法では、使用する金コロイド溶液の容量で三次元構造の体積を制御することができる。ルテニウム色素を自己集合法でナノ構造に固定し、光電流アクションスペクトルを測定した結果を図4に示す<sup>13)</sup>。図から明らかなように、平面型金電極を用いた場合より光電流が著しく増大している。これはルテニウム色素の吸着量が増えていることがおもな理由であるが、 $\sim 500$  nmより長波長側での光電流値が相対的に増強されているところが重要である。この波長領域は、金ナノ粒子のプラズモンバンドが出現する領域である。すなわち、LSPRによる光電流増強の可能性が強く示唆される結果である。同様の現

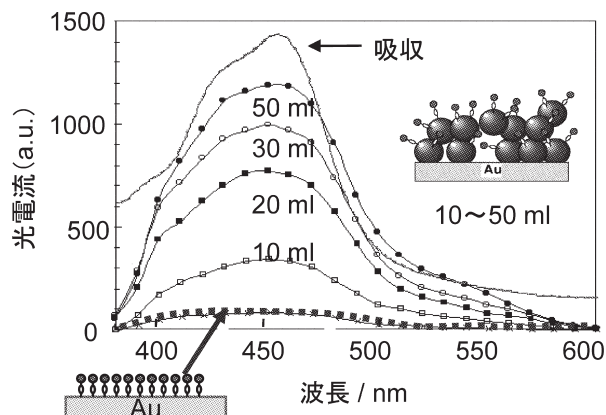


図4 塩析法で形成した多孔性金ナノ構造におけるルテニウム色素の光電流アクションスペクトルと平面電極の場合との比較 (図中の数値は使用した金コロイド溶液の容量)。

象は異なる色素を用いても観測されている<sup>14)</sup>。しかし、ナノ構造が複雑であるために定量的な評価は難しい。そこで、より単純なナノ構造として、金ナノ粒子の単粒子フィルムを用いることにした。クエン酸で保護された金ナノ粒子のコロイド水溶液とヘキサンで二相界面を形成させた後、メタノールを注ぎ込むと、液-液界面に金ナノ粒子の単粒子フィルムが形成する (図5 (a))<sup>15)</sup>。この単粒子フィルムを電極上に移し取り、ポルフィリン色素を自己集合法で修飾した (図5 (b))。この電極の光電変換特性を平面金電極を用いた場合と比較すると (図5 (c))、吸着量の増大に伴う高電流密度の増大とともに、 $\sim 500$  nmより長波長領域では修飾量の比以上に光電流が増強されている。さらに、光電流の増強度プロファイルは金ナノ粒子フィルムのプラズモンバンドとよく対応している。以上の結果は、金ナノ構造のLSPRによって色素からの光電流発生が増強されていることを強く示唆する<sup>16)</sup>。

金ナノ構造におけるLSPRが色素の励起効率や光電変換に及ぼす影響をさらに詳細に検討するため、図6 (a)のような内部全反射 (TIR) 様式の実験系を試作した<sup>17)</sup>。上述の金ナノ粒子の単粒子膜を担持したガラス基板またはITO電極を、プリズムの表面に接着した構造の光電系化学システムである。電極表面にフタロシアニン色素を修飾し、単粒子フィルムが示す近赤外域のプラズモンバンドの波長域において、色素の励起特性や光電変換特性をTIR配置で解析した。TIR法において、励起光 (633 nm) の入射角に対する反射光強度と色素からの発光 (750 nm) 強度との関係を図6 (b)に示す。ITO電極の場合には、入射角度を $0^\circ \rightarrow 90^\circ$ へと変化させると、約 $61^\circ$ で全反射条件となり、それ以上で反射強度は一定となった。同様に光電流もほぼ一定値を保持した。一方、金ナノ粒子が存在する場

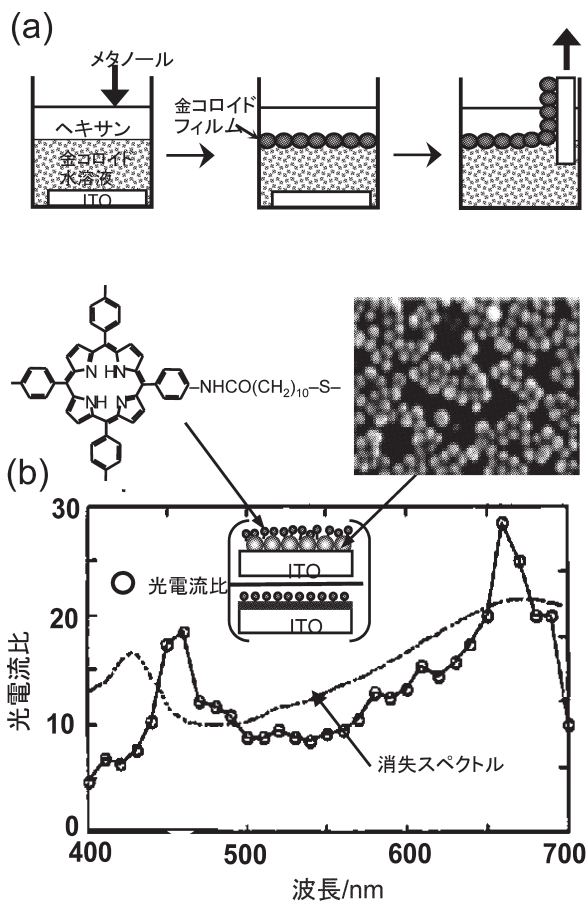


図5 液-液界面を用いる金ナノ粒子単粒子フィルムの作製スキームとSEM写真 (a), ならびにポルフィリン色素の光電流アクションスペクトルを金ナノ粒子がある場合とない場合での比較 (b).

合には、臨界角 (61°) 以上で反射光強度は減少することから、エバネセント光と金ナノ粒子の相互作用による LSPR が起こっていると考えられる。さらに、光電流強度は臨界角以上で増大する傾向にある (図 6 (c))。以上の結果は、LSPR 励起に伴う光電流増強が誘起されていることを検証していると考えられる。筆者らはさらに、金ナノ粒子と銀ナノ粒子についても比較検討をすすめている。前者ではプラズモンバンドの波長域でバンド間遷移がかなり強くあらわれているのに対し、後者ではバンド間遷移が小さいので、LSPR の効果をより明確に検証できると期待している。

本稿では、有機色素の光電変換に対する金や銀のナノ粒子の影響について解説した。金や銀のナノ粒子・ナノ構造が発現する局在表面プラズモン共鳴によって、電子移動反応をひき起こす色素の励起状態密度が増大していることはほぼ確実にってきた。色素の励起緩和プロセスは複雑であり、色素により異なる。したがって、色素が異なれば光

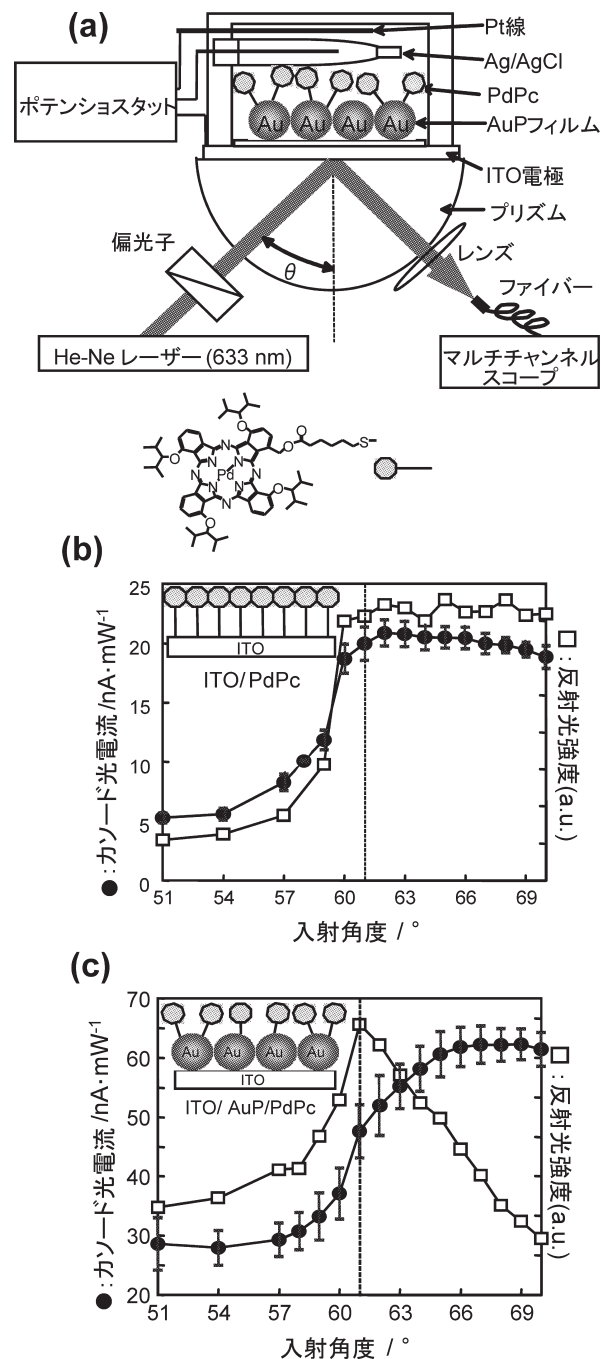


図6 内部全反射法による光電流測定概念図 (a), ITO 電極 (b) と金ナノ粒子単粒子膜電極 (c) における反射光強度 (□) と光電流信号 (●) の入射角依存性。

電流増強の強度も変わってくる。いずれにせよ、LSPR を光電変換に活用するための基本的戦略はおおよそ固まりつつあるので、実用デバイスとしての有用性を検証する段階に入ってきていると確信している。

ここで述べた光電変換の例のように、表面プラズモン (あるいは局在表面プラズモン) に関する科学と技術はプラズモニクス (plasmonics) とよばれ、近年注目されている分野である。プラズモン関連のキーワードについて、

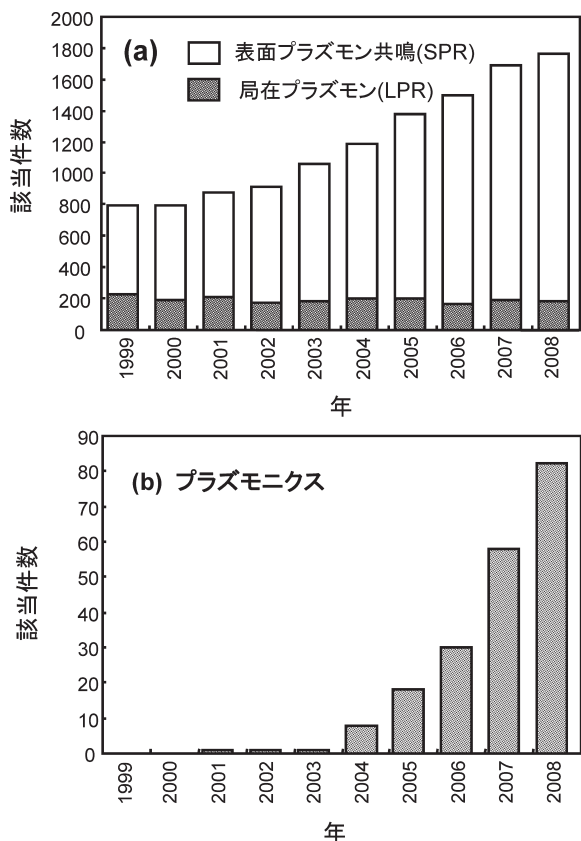


図7 Web of Knowledge による検索結果。(a) SPR と LPR, (b) プラズモニクス。

ISI Web of Knowledge で1999年～2008年の10年間について検索してみた結果の一例を図7に示す。表面プラズモン共鳴 (SPR) と局在プラズモン共鳴 (LPR: 局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) と同意語) を比較すると、前者は増加の一途をたどっているのに対し、後者は横ばいの状態である。LPRはSPRに含まれるので、SPRという用語がLPRの代わりに使われているものと思われる。最も興味深いのはプラズモニクスであり、2004年以降、指数関数的に増加している。プラズモニクスの研究が世界中で注目が高まっていることを示す。本稿以外にも、発光や光反応への応用が数多く報告されている。詳細は他書<sup>18,19)</sup>を参照されたい。

## 文 献

- 1) 福井萬壽夫, 大津元一: 光ナノテクノロジーの基礎 (オーム社, 2003).
- 2) 春田正毅監修: 金ナノテクノロジー—その基礎と応用— (シーエムシー出版, 2009) 123-247.
- 3) J. Dintinger, S. Klein and T. W. Ebbesen: "Molecule-surface plasmon interactions in hole arrays: Enhanced absorption, refractive index changes, and all-optical," *Adv. Mater.*, **18** (2006) 1267-1270.
- 4) S.-S. Kim, S.-I. Na, J. Jo, D. Y. Kim and Y. C. Nah: "Plasmon enhanced performance of organic solar cells using

- 5) X. Chen, C. Zhao, L. Rothberg and M. K. Ng: "Plasmon enhancement of bulk heterojunction organic photovoltaic devices by electrode modification," *Appl. Phys. Lett.*, **93** (2008) 073307-1-073307-3.
- 6) S. Pillai, K. R. Catehpole, T. Truke and M. A. Green: "Surface plasmon enhanced silicon solar cells," *J. Appl. Phys.*, **101** (2007) 093105-1-093105-7.
- 7) S. H. Lim, W. Mar, P. Matheu, D. Delkacs and E. T. Yu: "Photocurrent spectroscopy of optical absorption enhancement in silicon photodiodes via scattering from surface plasmon polaritons in gold nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, **101** (2007) 104309-1-104309-7.
- 8) S. Yamada, H. Kohroggi and T. Matsuo: "Photoelectrochemical responses of gold electrodes Co-modified with sulfur-containing ruthenium tris (2,2'-bipyridine) and viologen derivatives," *Chem. Lett.*, **24** (1995) 639-640.
- 9) A. Ishida and T. Majima: "Photocurrent generation of a porphyrin self-assembly monolayer on a gold film electrode by surface plasmon excitation using near-infrared light," *Chem. Phys. Lett.*, **322** (2000) 242-246.
- 10) N. Fukuda, M. Mitsuishi, A. Aoki and T. Miyashita: "Photocurrent enhancement for polymer Langmuir-Blodgett monolayers containing ruthenium complex by surface plasmon resonance," *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 7048-7052.
- 11) S. Yamada, T. Tasaki, T. Akiyama, N. Terasaki and S. Nitahara: "Gold nanoparticle-porphyrin self-assembled multistructures for photoelectric conversion," *Thin Solid Films*, **438-439** (2003) 70-74.
- 12) Y. Kuwahara, T. Akiyama and S. Yamada: "Facile fabrication of photoelectrochemical assemblies consisting of gold nanoparticles and a tris (2,2'-bipyridine) ruthenium (II)-viologen linked thiol," *Langmuir*, **17** (2001) 5714-5716.
- 13) T. Akiyama, K. Inoue, Y. Kuwahara, Y. Niidome, N. Terasaki, S. Nitahara and S. Yamada: "Facile fabrication of morphology-controlled gold nanoparticle architectures by electrolyte-induced agglomeration and their photoelectrochemical applications," *Langmuir*, **21** (2005) 793-796.
- 14) N. Terasaki, S. Nitahara, T. Akiyama and S. Yamada: "Structural characterization and photocurrent properties of cis-di(thiocyanato)-bis (4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine) ruthenium (II) monolayers on the gold surfaces," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** (2005) 2795-2798.
- 15) M. Suzuki, Y. Niidome, N. Terasaki, K. Inoue, Y. Kuwahara and S. Yamada: "Surface-enhanced nonresonance Raman scattering of rhodamine 6G molecules adsorbed on gold nanorod films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43** (2004) 554-556.
- 16) T. Akiyama, M. Nakada, N. Terasaki and S. Yamada: "Photocurrent enhancement in a porphyrin-gold nanoparticle nanostructure assisted by localized plasmon excitation," *Chem. Commun.*, **2006** (2006) 395-397.
- 17) K. Sugawa, T. Akiyama and S. Yamada: "Plasmon-enhanced photocurrent generation from self-assembled monolayers of phthalocyanine by using gold nanoparticle films," *Langmuir*, **25** (2009) 3887-3893.
- 18) 山田 淳監修: プラズモンナノ材料の設計と応用技術 (シーエムシー出版, 2006).
- 19) 山田 淳監修: プラズモンナノ材料の最新技術 (シーエムシー出版, 2009).

(2009年4月9日受理)