

論文の内容の要旨

論文題目 Synthesis, Tuning, and Photovoltaic Applications of Plasmonic Compound Nanomaterials (プラズモン共鳴化合物ナノ材料の合成と制御および光電変換への応用)

氏 名 李昇赫

局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) は、入射光の電場振動と、ナノ材料中の電子の集合的な振動との間における共鳴現象である。プラズモンナノ材料に捕捉された光エネルギーは、プラズモン材料と半導体との界面におけるプラズモン誘起電荷分離 (PICS) に基づいて、整流された電流に変換することができる。プラズモン誘起電荷分離を含むプラズモン共鳴に関する研究の大半は、プラズモン材料として貴金属ナノ粒子を用いている。しかしながら近年では、十分に高いキャリア密度および移動度を有する化合物ナノ材料もまた、主に近赤外領域でプラズモン共鳴を示すことが報告されている。これらの化合物ナノ材料は一般に、貴金属ナノ材料よりもコストが低く、プラズモン共鳴を制御しやすいなどの利点を有する。本研究では、酸素比率やドーパ率を変化させることによりプラズモン共鳴特性を制御できる MoO_2 、 MoO_{3-x} 、ITO ナノ材料の新しい合成法を開発した。さらに、それらの方法により合成したプラズモン化合物ナノ材料を用いて、プラズモン誘起電荷分離に基づく固体光電変換素子を開発した。

第1章では、プラズモンナノ材料やプラズモン誘起電荷分離の基礎や背景について解説し、本研究の目的について述べた。

第2章では、プラズモン共鳴を示す化合物ナノ材料の新たな合成法とその特性制御について述べた。化合物ナノ材料としては、プラズモン共鳴を可視域で示す MoO_2 ナノ粒子、近赤外域で示す MoO_{3-x} のナノ粒子およびナノ構造、より長波長の近赤外域で示す ITO ナノ粒子の合成を対象とした。

まず、逆ホットインジェクション法により、ITO ナノ粒子を合成した。サイズ (7–9 nm)、Sn ドープ率 (0–16 mol%)、配位子の長さなどを制御した。ホストとドーパ

ントの前駆体の反応性を制御するために、一般的なホットインジェクション法に立体障害の概念を導入した。合成された ITO ナノ粒子は、ドーブ率および前駆体の配位子の組み合わせに依存して、1600–2500 nm の波長範囲でプラズモン共鳴を示す。

次に、 MoO_2 および MoO_{3-x} のナノ粒子を合成した。 MoO_2 は金属的な電子伝導性を示す化合物として知られており、そのナノ粒子は可視域でプラズモン共鳴を示す。また、 MoO_{3-x} は酸素比率に応じて、近赤外域において種々の波長でプラズモン共鳴を示すことが知られている。しかし、 MoO_2 および MoO_{3-x} ナノ粒子の非水系における合成法は、まだ確立されていなかった。そこで本研究では、非水系でのプラズモニック MoO_2 および MoO_{3-x} ナノ粒子の合成法を開発した。合成された MoO_2 および MoO_{3-x} ナノ粒子はそれぞれ、約 500 nm および 600–1000 nm 域にプラズモン共鳴ピークを示した。プラズモン共鳴特性は、保護剤分子の鎖長や溶媒組成などのパラメータによって調整した。 MoO_2 ナノ粒子は酸化雰囲気下でのアニールによって、プラズモン共鳴を示さない MoO_3 ナノ粒子に酸化され、さらに真空中でアニールすることにより、プラズモン共鳴を示す MoO_{3-x} ナノ粒子に還元されることが確認された。

さらに、テンプレートとして金属酸化物 (ITO または In_2O_3) もしくは金属 (Au または Pt) のナノ粒子アンサンブル上に MoO_3 を真空蒸着することにより、プラズモン共鳴を示す MoO_{3-x} ナノ構造を調製した。 MoO_{3-x} ナノ構造は、近赤外領域 (約 850 nm) でプラズモン共鳴を示す。鋳型となるナノ粒子アンサンブルは、蒸着層に構造的な歪みを与え、酸素欠陥を発生させ、その結果プラズモン共鳴を示す MoO_{3-x} ナノ構造が形成される。

第 3 章では、 MoO_{3-x} ナノ構造からの正孔注入に基づく近赤外プラズモン誘起電荷分離について述べた。化合物ナノ材料のプラズモン共鳴に基づくプラズモン誘起電荷分離は報告されていなかったため、本章では MoO_{3-x} ナノ構造を用いてこれを実現することを目的とした。ITO 電極を TiO_2 で被覆し、ITO (3 または 10 Sn%) または In_2O_3 ナノ粒子のアンサンブルをテンプレートとして担持し、 MoO_3 を蒸着した後に Ag 電極を蒸着することで、 MoO_{3-x} 層を含む固体セルを作製した。 MoO_{3-x} ナノ構造は比較的高いプラズモン共鳴エネルギー (約 1.5 eV、約 850 nm) を示し、コロイド合成したナノ粒子とは異なり有機分子によって保護されていないため、プラズモン誘起電荷分離にとって有利だと考えた。このセルにバンドパスフィルタを介して、近赤外光 (700–1600 nm) を照射し、短絡光電流測定を行った。その結果、光電流が観測され、セル内では Ag 電極から ITO 電極へと光電流が流れることがわかった。さらに、測定したセルの入射光子-電流変換効率 (IPCE) の作用スペクトルのピークは、 MoO_{3-x} ナノ構造の消光ピークとほぼ同じ約 800 nm であった。これは、光電流応答が MoO_{3-x} ナノ構造のプラズモン共鳴に由来することを示している。

さらに、光電流のメカニズムを確認するために、ナノ粒子アンサンブルを含まないセルと TiO_2 を含まないセルについても測定を行った。ナノ粒子を含まないセルも近赤

外領域で光電流を示したが、光電流は ナノ粒子を含むセルの 5 分の 1 程度であった。これは、表面のラフネスがナノ粒子アンサンブル（約 10nm）に比べ、TiO₂の方が小さいため（最大で数ナノメートル）、プラズモン吸収が低いことによって説明された。TiO₂層を含まないセルは、調べた全波長範囲において光電流応答はほぼ観測されなかった。

これらの結果に基づいて、近赤外光下での電荷分離は TiO₂ と MoO_{3-x} ナノ構造の界面において起こると結論づけられた。また、プラズモン誘起電荷分離が MoO_{3-x} ナノ構造から TiO₂ への正孔注入に基づくことが示された。

第 4 章では、ITO ナノ粒子からの電子注入に基づく近赤外プラズモン誘起電荷分離について述べた。MoO_{3-x} ナノ構造のプラズモン誘起電荷分離は、上述のように、プラズモン化合物から半導体への正孔注入に基づくものであった。その後報告された、プラズモン共鳴を示す CuS ナノ粒子を用いたプラズモン誘起電荷分離もまた、CuS ナノ粒子からの正孔注入に基づくものであった。そこで本章では、プラズモン化合物ナノ粒子からの電子注入によるプラズモン誘起電荷分離を達成することを目的とした。ITO ナノ粒子を TiO₂ と組み合わせることで、ショットキー障壁が ITO ナノ粒子のプラズモン共鳴エネルギーよりも低い約 0.6 eV（2000 nm 波長に相当）になるようにした。また、電子ドナー（または正孔輸送層）のない固体セル系を採用し、電子受容性の半導体のみに着目できるようにした。

ITO 電極上にスプレーパイロリシス法により TiO₂ 薄膜を作製した。その上に、合成した ITO ナノ粒子を積層し、続いて Ag 電極を蒸着した。こうして作製した固体セルの光電流応答を近赤外光（1400–2200 nm）の照射下において調べた。Sn を 10% ドーピングした ITO ナノ粒子を用いた固体セルは、1500–2200nm の範囲で光電流応答を示し、セル内における電流は ITO 側から Ag 側へと流れた。光電流作用スペクトルの形状は、対応する ITO ナノ粒子の消光スペクトルとよく一致した。これらの結果は、観測された光電流応答が、ITO ナノ粒子から TiO₂ への電子注入に基づくプラズモン誘起電荷分離に起因することを示している。

さらに、ITO ナノ粒子層の厚さおよびドーパ率を制御したり、正孔輸送層を導入したりすることによって、セルの量子収率を最適化した。セルの最大応答波長は 2200 nm であり、従来のプラズモン誘起電荷分離セルの 1700 nm よりも長波長での応答を達成した。こうした固体光電変換素子は、近赤外光検出器などの、プラズモン誘起電荷分離に基づく近赤外光デバイスへの応用が期待される。

第 5 章では、本研究のまとめと、将来展望について述べた。

本研究では、プラズモン共鳴を示す MoO₂ ナノ粒子、MoO_{3-x} ナノ粒子およびナノ構造、ITO ナノ粒子の新しい合成法および特性の制御方法が開発された。また、それらのナノ材料を利用して、化合物プラズモン材料を用いた初めてのプラズモン誘起電荷分離を達成した。その機構についても、正孔注入に基づくものと電子注入に基づくもの

のをいずれも達成することができた。それにより、プラズモン誘起電荷分離に基づく光電変換素子の波長域を従来よりも長波長に拡大することができた。将来的には本研究で得られた知見に基づき、プラズモン誘起電荷分離の赤外光下での応用が拡大されるとともに、従来は貴金属ナノ粒子が用いられてきたプラズモン誘起電荷分離において、化合物ナノ粒子への置き換えが促進され、低コスト化が可能になるものと期待される。