

審査の結果の要旨

氏名 李昇嫻

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の電子振動との共鳴現象である。プラズモン材料に捕捉された光エネルギーは、半導体との界面におけるプラズモン誘起電荷分離 (PICS) に基づいて電子の流れに変換される。LSPR に関する研究の多くは貴金属ナノ粒子に基づいたものであるが、近年、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についても、LSPR を示すことが報告されるようになった。これらの化合物は一般に、貴金属よりもコストが低く、LSPR を制御しやすく、赤外光にも対応しやすいなどの利点を有する。しかし、化合物プラズモン材料を用いた PICS についてはこれまで報告がないため、その達成を本研究の目的とした。

第 1 章では、金属と化合物のナノ材料について、その合成法や LSPR 特性について詳述した。金属ナノ材料による PICS とその機構を説明し、本研究の目的である化合物プラズモン材料を使用した PICS を達成するための課題と、その解決策について説明した。

第 2 章では、種々のプラズモン共鳴化合物ナノ材料を合成した。まず、PICS において半導体への電子移動が有利になるよう、従来よりも鎖長の短い分子で保護した酸化インジウムスズ (ITO) ナノ粒子を合成した。逆ホットインジェクション法を導入することで、サイズが小さく単分散なナノ粒子の合成と、保護剤の短鎖化を可能にした。スズドーパ率 (0–16 mol%) と LSPR ピーク波長 (1600–2500 nm)、ピーク幅の制御を行った。

次に、酸化モリブデン (MoO_2 および MoO_{3-x}) ナノ粒子を合成した。非水溶媒系を導入することで、従来よりも品質が高く、LSPR ピークがシャープな MoO_2 粒子を合成できた。また、溶液の親水性を変えることでナノ粒子の酸化度を制御することができ、 MoO_{3-x} ナノ粒子も合成できた。それぞれ約 500 nm および約 600–1000 nm に LSPR ピークを示した。可視域で LSPR を示す MoO_2 ナノ粒子を酸素雰囲気中でアニールすることで LSPR を示さない MoO_3 ナノ粒子に酸化する

ことができ、さらに真空中でアニールすることで赤外域に LSPR を示す MoO_{3-x} ナノ粒子に還元することができた。

次に、金属酸化物 (ITO または酸化インジウム In_2O_3) または金属 (金 Au または白金 Pt) のナノ粒子をナノテンプレートとして用い、その上に MoO_3 を蒸着することで、LSPR を示す MoO_{3-x} ナノ構造を作製した。この構造は、近赤外領域 (約 850 nm) で LSPR を示した。ナノテンプレートは、 MoO_3 層に大きな表面積および構造的歪みを与え、酸素欠陥の発生をもたらし、その結果 MoO_{3-x} ナノ構造が形成されたと結論した。

第 3 章では、第 2 章で作製した、保護剤を持たない MoO_{3-x} ナノ構造を用いて、 MoO_{3-x} と TiO_2 との界面を持つ固体セルを作製し、化合物プラズモンに基づく PICS を初めて観測した。光電流の方向や、ナノテンプレートを含まないセルや TiO_2 層を含まないセルの挙動などから、 MoO_{3-x} から TiO_2 への正孔注入に基づく PICS であると結論した。光電流作用スペクトルのピーク波長は、約 800 nm であった。

その後、他グループからも化合物プラズモンナノ粒子を用いた PICS が報告されたが、それも正孔注入に基づくものであったことから、第 4 章では、電子注入に基づく化合物 PICS の達成を目指した。第 2 章で合成した保護剤鎖長の短い ITO ナノ粒子を TiO_2 と接合し、p 型半導体層を省略した固体セルを作製することで、電子注入に基づく化合物 PICS を初めて観測した。光電流の方向などから、ITO ナノ粒子から TiO_2 への電子注入に基づく PICS であると結論した。従来の PICS セルの最長応答波長 (1700 nm) よりも長波長である 2200 nm でも PICS が観測された。

第 5 章では、本研究の結論と今後の展望について述べた。

本研究で得られた知見は、LSPR や PICS に基づく素子や機能材料において、貴金属ナノ材料から安価な化合物ナノ材料への置き換えにつながると期待される。また、貴金属ナノ材料は主に可視域での利用が考えられてきたが、今後は赤外域への展開がさらに加速されると考えられる。そうして、LSPR や PICS に基づく新たな現象の探索や、応用の開拓につながるものと期待される。

よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。