

## 論文の内容の要旨

論文題目 金属ナノ構造担持酸化チタンの非対称な光学挙動とその制御

氏名 齋藤 滉一郎

金属ナノ粒子およびナノ構造体は特定波長の光電場と共鳴し、強い光吸収、散乱を示す。この現象は局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) と呼ばれ、粒子近傍に局在電場を生じることによって、光を回折限界以下の領域で制御可能にもすることから、ナノテクノロジー分野において大きく注目されている。

当研究室では、酸化チタンなどの半導体上に担持された金や銀のナノ粒子へ可視光を照射した場合に、LSPRによって励起されたナノ粒子中の電子が半導体側へ移動するプラズモン誘起電荷分離現象 (PICS) が生じることを見出している。さらに、PICSを利用した電気化学反応が可能であることに着目し、光電変換素子だけでなく、可視光応答光触媒、光駆動型アクチュエータ、多色フォトクロミック材料、電気信号出力型センサなど多様な応用を報告してきた。これにより、PICSは様々な分野から広く注目を集めているが、機構の詳細については未解明な部分が多い。そのため、PICSを利用した材料、デバイスのさらなる高機能化および新規応用へ発展させるには、半導体基板上での金属ナノ構造の光学挙動をより詳細に調べ、その制御を試みることによりPICS機構の解明につなげていく必要がある。そこで本研究では、形状が一様に整っており、光学特性や形状の変化を観測するのに適した銀ナノキューブ類を主に用いた。まず、銀ナノキューブが高屈折率の酸化チタン半導体上に担持された場合の光学特性を系統的に調べた。続いて、酸化チタン上銀ナノキューブのPICSによる酸化溶解反応を一粒子レベルで観測し、照射光波長に応じた反応部位の制御を行った。さらに、部位選択的な反応をプラズモン呈色材料の高機能化やナノ構造体作製に応用すると同時に、ナノ粒子の光吸収によって生じる熱の影響についても検討した。

第1章ではまず、表面プラズモン共鳴の理論と特性について概説し、その物理的性質を利用した応用について紹介した。特に、本研究で注目した光散乱特性についての応用例を詳述した。次にPICSについて、応用例と機構に関して現在までに明らかにされている部分と未解明な部分を説明し、最後に本研究の具体的な目的を述べた。

第2章では、形状が一様に整っており、光学特性や化学反応の観測に適した銀ナノキューブを合成し、高屈折率で透明な酸化チタン薄膜上に担持した場合の光散乱や透過、反射といった光学特性を、光の入射方向に対する依存性まで含めて系統的に調べた。その結果、入射光の波長と方向に応じて反射と散乱の色が異なる非対称な光学挙動を新規に見出した。銀ナノキューブ担持酸化チタン基板は間接光の下ではほぼ透明で表裏の違いが分からないが、非対称な光散乱挙動によって、強めの白色光を照射することで表裏が違った色に見える特徴をもつ。このため、意匠性色材や紙幣・カード等の偽造防止技術への応用が期待される。

続いて、有限差分時間領域法 (FDTD) によるシミュレーション計算による検討を行った。その結果、非対称な光散乱挙動は、入射光が高屈折率な酸化チタンからの反射光と干渉することで銀ナノキューブ周囲に生じる光電場強度の偏りに由来していることを見出した。光電場強度の偏りは、酸化チタン薄膜の厚さに依存して生じる干渉によっても変化する。そこで、酸化チタン膜厚を最適化し、可視全波長域の光を散乱できるように基板を設計することで、フルカラーの透明映写スクリーンとして利用できることも実証した。

次に、銀ナノキューブで見出された非対称散乱は入射光と反射光の干渉に基づいていることに注目し、銀ナノキューブの代わりに2種類のナノ粒子を適切に配置すれば、同様の光学特性がより高い自由度で得られると考えた。各ナノ粒子を電場の強い位置、弱い位置に配置するために、適切な厚みの低屈折シリカ膜を高屈折率酸化チタン膜上に被覆し、その上に粒子を担持してさらに被膜する構造とした。FDTD法によって最適な位置を検討し、酸化チタン上に銀ナノスフィア、シリカ膜中に金ナノロッドを配置すると、表入射で金ナノロッド、裏入射で銀ナノスフィア由来の散乱光が強く観測され、それぞれ橙色、緑色を呈した。粒子の配置を逆にした場合は、表から青、裏から赤色の散乱が観測され、2種類の粒子を用いた系により、非対称散乱挙動の一般化と、呈色の自由度向上による高機能化に成功した。

第3章では、銀ナノキューブが酸化チタン上に担持された場合にキューブの上部と底面で明確に異なる位置に局在電場を生じることを利用し、PICSによる部位選択的な銀の酸化溶解反応を試みた。暗視野顕微鏡を用いて酸化溶解に基づく散乱光色の変化を一粒子レベルで観測し、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観測した形状の変化と対応させることで、部位選択的反応を調べた。その結果、異なる波長の光照射によって、キューブの上面または底面が選択的にエッチングされ、部位選択的な形状変化が達成された。本結果は、未解明であったPICSの酸化反応機構について、局在電場の強い部位に生じる熱正孔によって酸化反応が駆動されていることを実験的に示した初の報告である。

ただし、LSPRによってナノ粒子に吸収された光のエネルギーは、大部分が熱へと変換

されるため、部位選択的な形状変化は局所的な加熱に起因する可能性もある。そこで、光照射に伴う銀ナノキューブの温度上昇について、大阪大学 宮坂研究室との共同研究により、有限要素法を用いたシミュレーション計算を行ったところ、温度上昇は実験の $10^4$ 倍強い光でも1 K上昇する程度であることが示された。また、酸化チタン上の銀ナノキューブを200 °Cに加熱してもほとんど形状変化しないことから、光照射による部位選択的な形状変化への熱の寄与は無視でき、PICSによる酸化反応に基づくことを明らかにした。本章で得られた知見は、高効率、高機能な光触媒、光電変換素子等の重要な設計指針となることが期待される。

第4章では、第3章で確認された部位選択的な銀の酸化溶解反応の応用を試みた。まず、2章で見出された銀ナノキューブ担持酸化チタンの非対称散乱挙動について、部位選択的な形状変化による散乱色の選択的な変化を試みた。これにより、半透明でありながら基板の片側からのみ視認できる画像の光描画に成功し、非対称散乱挙動の高機能化を達成した。

続いて、PICSによる銀の酸化反応が進行する部位では、銀の還元反応による析出が生じにくくなると考え、これを利用して、酸化チタン上での銀ナノ構造体の成長制御を試みた。銀ナノ直方体合成時の成長過程において、PICSによって底面で選択的に銀の酸化溶解を進行させて銀の還元析出を抑制することで、垂直方向に優先的に成長した板状の直方体を得られた。対称性の高い銀ナノキューブと比べて、幅、奥行き、高さの比を制御することで波長の異なる様々な共鳴モードを利用できるため、光学材料やPICSデバイスの発展へ寄与することが期待される。

第5章では、金ナノ直方体が巨視的にはアキラルであり円偏光二色性を示さない一方で、局所的には示すため、左右円偏光照射時の局在電場の位置がそれぞれ異なることに注目し、部位選択的な酸化反応に応用することで、キラルナノ構造体の作製を試みた。左右円偏光照射による、金ナノ直方体の異なる角への部位選択的な酸化鉛(IV)の析出が電子顕微鏡(SEM)から観測された。円二色性スペクトルの測定結果から、巨視的な円偏光二色性が確認され、キラルナノ構造体が生じていることが示された。本結果は、キラル分子のセンシング、PICSによる不斉反応などへの応用につながることを期待される。

第6章では、本研究のまとめと今後の展望について述べた。非対称散乱挙動から見出された光電場の偏りに関する知見は、量子ドット等を用いた発光素子や、より複雑なフォトニック構造などへ展開することが期待される。また、Agナノキューブの部位選択的な形状変化から見出された、PICSの酸化反応が熱正孔によって駆動されているという知見は、例えば熱正孔の酸化力を保持するp型半導体等との組み合わせによって多電子反応を促すといった高機能化につながると考えられる。そのため、PICSを利用した光触媒、

光電変換素子に関する研究は今後、より大きく発展してくものと期待される。