

# 論文審査の結果の要旨

氏名 渡部 愛理

太陽光発電は近年ますます需要が高まっているものの、変換効率は頭打ちになっており、金属ナノ構造の導入による大幅な効率向上が求められている。ここで、金属ナノ構造は周囲の電場を増強する局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を生じ、光アンテナとして機能する。LSPR特性を示す金属材料の中でも特に銀は電場増強率が高いことで知られているが、銀ナノ構造は大気中では化学的に大変不安定であり、硫化や酸化により数日の時間スケールで劣化してしまうという問題点があるため、実用化には至っていない。一方、最近の研究により、パルスレーザー体積法 (PLD法) を用いることで、銀 (Ag) やコバルト (Co) の金属ナノ粒子を酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 膜に埋め込めることが報告されている。

本論文では、上記現象を利用して大気中で安定な銀ナノ構造を作成し、光電変換に応用することを目的としている。まず、Coナノ粒子上にAgナノロッドが膜面に垂直に成長する特徴的なAg/Coナノマッチ構造を再現性良く作成する手法を確立し、さらにPLDの成膜条件によりナノ構造の形状やサイズを系統的に制御できることを明らかにしている。続いて、電気化学的な手法によりAg/Coナノマッチ構造を「開封」して外周に暴露する手法を開発し、実際に可視光による光電変換を実証している。

本研究は以下の6章より構成されている。

第1章は序論であり、本論文の概要、目的、および背景が述べられている。この章では、まずLSPRに関する歴史、基礎原理、共鳴波長の制御方法、プラズモニック材料の応用について概観している。次に銀ナノ粒子及びナノコンポジット材料について既往の研究をまとめ、銀ナノ粒子を保護しなければならない理由や銀ナノ粒子を含むナノコンポジット材料の可能性について述べている。

第2章は本研究で使用した実験手法 (装置) についての概説である。

第3章はAg, Co共添加 $\text{TiO}_2$  ( $\text{Ag-Co-TiO}_2$ ) 薄膜の作成方法および作成した薄膜の微細構造の評価方法について述べている。Ag/Coナノマッチ構造の再現性を初めて確認し、成膜条件により表面と内部のナノ構造が変化するという知見を得ている。また、Ag-Co- $\text{TiO}_2$ 薄膜の光学吸収ピークが可視領域に位置することを確認し、その起源がAgナノ構造のLSPRによるものであることを電磁場解析により明らかにしている。

第4章はAg-Co- $\text{TiO}_2$ 薄膜内のAgナノ構造の制御とLSPR特性について述べている。具体的には、原料である焼結ターゲット中の銀の組成比 $x$  ( $\text{Ag}_x\text{Co}_5(\text{TiO}_2)_{95}$ ) と成膜時の基板加熱温度を変化させ、ナノ構造を断面方向から走査透過型電子顕微鏡の元素マッピング画像により調べている。その結果、 $x = 20$ 近傍かつ基板温度 $300^\circ\text{C}$ 以下の場合にのみAg/Coナノマッチ構造が得られ、 $x$ の値が大きくなるとAgの形状はロッド状から球状へと変化し、サイズも大きくなることを見出している。また、 $x$ 値の増大につれLSPRのピーク位置は長波長側にシフトし、強度も増大することを明らかにしている。以上の結果を総合し、PLDの

成膜条件によってナノ構造と薄膜のLSPR特性を系統的に変化させることが可能であると結論している。

第5章では、Ag/Coナノマッチ構造を有するAg-Co-TiO<sub>2</sub>薄膜を導電性基板上に作成し、光電変換に応用している。膜面近傍に密集したAgナノロッド構造は、TiO<sub>2</sub>マトリクス内に密封されており、また膜面付近もCo酸化物（または表面が酸化されたCo金属）ナノクラスターによって封じられているため、Agナノ構造は長期間の保存に耐えうると述べている。さらに、電気化学的に表面近傍のCo酸化物ナノクラスターを除去する方法を見出し、Agナノ構造を使用直前に電解質溶液に露出（開封）できることを光電気化学測定により明らかにしている。また、開封後の構造ではAgのLSPRにアシストされた光電流の増強を確認している。

第6章は結論と将来展望である。

以上のように、本論文では、Agナノ構造をTiO<sub>2</sub>マトリクスに埋め込み安定化させる手法を提案し、PLDの成膜条件によりナノ構造およびLSPR特性を制御できることを明らかにしている。また、Ag-Co-TiO<sub>2</sub>薄膜中のAgナノ構造は「密封/開封」が可能であり、「開封」後に可視光により光電変換用の電極として機能することを実証している。本構造では、化学的に活性なAgナノ構造を長期保存できる上、必要な時に開封できるため、表面増強ラマン散乱を利用した高感度バイオセンサ等への応用が期待できると展望している。これらの研究は理学の展開に大きく寄与する成果であり、博士（理学）に値する。なお本論文は複数の研究者との共同研究であるが、論文提出者が主体となって行ったものであり、論文提出者の寄与は十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。