HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on Highly Localized Excitation of PbS Quantum Dots on Metal Nanostructures [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	李, 笑瑋
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12477号
Issue Date	2016-09-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/63398
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Li_Xiaowei_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（理学）　　氏名　李　笑瑋

審査担当者
主　査　教　授　稲辺　保
副　査　教　授　坂口　和靖
副　査　教　授　幅崎　浩樹
副　査　准教授　保田　諭
副　査　教　授　村越　敬

学 位 論 文 題 名

Studies on Highly Localized Excitation of PbS Quantum Dots on Metal Nanostructures
（金属ナノ構造上における PbS 量子ドットの局在励起に関する研究）

光エネルギーを電子あるいは化学的なエネルギーに変換する技術の高度化は、次世代社会において必須である。そのためには幅広い波長領域における効率的な光捕集と励起電子のエネルギー制御を同時に達成しなければならないが、既存の系においてはこれらの要因はトレードオフの関係にあり同時達成は困難であった。本論文ではこの問題解決のために、半導体量子ドットと金属ナノ構造からなるハイブレッドシステムに着目し、光を金属の自由電子の集団振動である局在表面プラズモンに変換した後に量子ドット内での電子・正孔対を形成し、光電気化学的なエネルギー変換を達成することを試みた。また、当該系における光照射下における励起子形成と起電力発生機構についてそのプロセスを探索し、制御因子を明らかとすることを目的に検討を行った。本論文は、全 7 章から成る。

第 1 章は序論であり、半導体量子ドットによる光電変換研究の現状を概要すると共に、局在表面プラズモン共鳴を利用した光励起過程の制御の現状を総括し、本論文の目的を明らかにしている。

第 2 章では、種々の粒径を有する PbS 半導体量子ドットの調製法を検証し、得られた PbS ドットの光学特性、幾何構造、電子構造を明らかとして、電気化学特性の理論・実験的検証を行った。

第 3 章では、PbS 半導体量子ドットと金属ナノ構造から成るハイブリッド系を調製し、当該系の局在表面プラズモン共鳴モードを明らかとするとともに局在電場による表面ラマン散乱現象を利用して、PbS 半導体量子ドット表面における安定化剤の化学的結合状態を明らかとした。

第 4 章では、PbS 半導体量子ドットと金属ナノ構造から成るハイブリッド系を TiO_2 半導体電極上に構築し、光電気化学電極を作成した。光照射によって電荷分離が可能となり、光電流が観測されるとともに、電子ドナーの酸化体が電極表面に形成することが表面ラマン散乱スペクトルによって確認された。PbS 半導体量子ドットと金属ナノ構造の空間的配置を制御し、最適な光電気化学電荷プロセスが進行する電極系を構築した。

第 5 章では、粒径の異なる PbS 半導体量子ドットを用いて、光電気化学電極系を構築し、これまで当該系では達成されていなかった可視領域の光電変換能の向上を達成した。局在表面プラズモンによる効率的なバンドギャップ励起に加えて、金属的な PbS 半導体量子ドットと金属ナノ構造に特有な共鳴励起モードが新たに形成され、その結果、広い可視光波長領域で良好な光電変換能が発現することを見出した。

第 6 章では、可視光照射によって多重励起子が形成される PbS 半導体量子ドットを用いて、光電気化学電極系を構築し、局在表面プラズモン共鳴励起による光電流発生増強を試みた。その結果、多重励起子が形成される系においては、電流増強のみならず起電力の向上が達成されることが明らかとなった。担持量と光照射条件の依存性に基づき、起電力向上の機構を明らかとした。

第 7 章では、PbS 半導体量子ドットと金属ナノ構造から成るハイブリッド系の構造制御をさらに進展させ、構造単位の光学特性と PbS 半導体量子ドットの担持量を最適化することにより、半導体励起子と局在表面プラズモ

ンの強結合系を創出した。顕微蛍光分光により光吸収、散乱波長の広帯域化が確認され、効果的な光捕集をさらに向上させる系が創成された。

以上、新しい光電変換系の創出を達成し、これまでにない光電流増強と起電力向上の同時発現を確認した。また、発生機構について新しい機構を提案し、その学理も確立した。これらの成果は、物理化学分野における新領域を拓くものである。よって申請者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。