



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	プラズモン誘起電荷分離を用いた全固体光電変換デバイスに関する研究 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	中村, 圭佑
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(情報科学)
Dissertation Number	甲第15086号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/85551
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Keisuke_Nakamura_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（情報科学） 氏名 中村 圭佑

学位論文題名

プラズモン誘起電荷分離を用いた全固体光電変換デバイスに関する研究

(All-solid-state photoelectric conversion devices using plasmon-induced charge separation)

近年、化石燃料の枯渇や脱原子力など環境への適合の観点から、太陽光発電のような再生可能エネルギーへの関心が非常に高まっている。太陽光発電の更なる普及に向け、発電効率の向上や新規用途開拓の観点から、金属ナノ粒子 (NPs) の局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を用いた光電変換システムが注目されている。本論文では、LSPR を用いたプラズモン太陽電池について、その動作機構に基づいて (1) 光散乱、(2) 近接場増強、(3) プラズモン誘起電荷分離の3つ分類した。(1) 光散乱は LSPR が減衰する際の放射過程を利用し、太陽電池内の光路長を増加させることで活性層の光吸収効率を向上させる。(2) 近接場増強は LSPR を示す金属 NPs 近傍に生じる電場増強によって太陽電池活性層の励起効率を上げ、光吸収を増大させる。(3) プラズモン誘起電荷分離は LSPR で吸収した光によって金属 NPs から励起した電荷が、密接している半導体材料に移動することで光電変換を行うものである。プラズモン誘起電荷分離による光電変換の大きな特徴は、光電変換に利用可能な波長の選択制である。活性層の光吸収効率を増強するため、原理的に活性層の応答波長以外を用いることが散乱や近接場増強とは異なり、プラズモン誘起電荷分離ではプラズモン共鳴波長によって応答波長が決まる。そのため活性層を変更することなく、金属ナノ構造の材料や形状によって光電変換に利用可能な波長を自在に制御することが期待できる。既存の太陽電池普及が進んでいる中、光電変換デバイスの設計自由度を上げ新たな利用可能性を大幅に開拓可能な手法として、本研究ではプラズモン誘起電荷分離を用いた光電変換に着目した。

プラズモン誘起電荷分離を用いた光電変換についての研究では、 TiO_2 等の n 型半導体と金属 NPs 間のホットエレクトロン輸送に関する報告が多いため、ホットホールについての知見がなく、ホールの電荷移動機構についての詳細は未解明である。また、これまでに報告されているプラズモン誘起光電変換系のうち、湿式の電解質を使用した機構は太陽電池として実用化するには安定性、耐久性に問題がある上、電解質を用いた光電変換過程には化学種の酸化還元反応など、プラズモン誘起電荷分離や電子・正孔対の輸送の正確な理解を妨げる事象が多く含まれている。そこで本研究では、ホットエレクトロンだけでなくホットホールの挙動を正確に理解することを目的とし、化学反応を伴わない安定な無機 p 型半導体を正孔輸送材料として用いた全固体プラズモニック光電変換デバイスの構築を行った。

本論文は5章から構成されており、以下に各章の概要を示す。

1章では LSPR を用いた様々な光電変換デバイスの原理や研究動向について解説した。その上でプラズモン誘起電荷分離による光電変換を研究する意義と課題、アプローチについて述べた。

2章では無機正孔輸送材料として NiO を用いた全固体プラズモニック光電変換デバイスとして NiO/AuNPs/ TiO_2 構造を作製し、プラズモン誘起の光電流を観測することに成功した。光電流応答は LSPR バンドとよく一致しており、 TiO_2 及び NiO では吸収できない可視光の波長域での光電変換を AuNPs によって実現した。これらの結果はプラズモンの共鳴波長域を制御することによって

任意の波長で安定な全固体光電変換デバイス作製が可能であることを示している。また、デバイスのアニールの有無による光電変換特性の違いは NiO の結晶構造や NiO/AuNPs/TiO₂ の三相界面の形態変化と強く相関しており、プラズモン誘起電荷分離によって生じたホット電子とホットホールとの振る舞いは、固体媒質の微細構造に大きく影響されることを明らかにした。また、作製したデバイスは未封止の状態でも擬似太陽光に 3 日間連続暴露しても光電流のほとんど減少しないことを観測し、NiO がプラズモン太陽電池において高い耐久性を有する正孔輸送材料として適していることを明らかにした。

3 章では、プラズモン誘起電荷分離過程におけるホットホールの挙動について明らかとするため、キャリア密度や膜厚が異なる半導体を用いて p-n 接合界面の空乏層を制御し、半導体物性とプラズモン誘起電荷分離による光電変換特性との関係について述べた。p 型半導体である NiO へ Li をドーピングした Li-doped NiO を用いて調査を行った結果、NiO の半導体物性の変化による空乏層の状態とホットキャリア分離による光電変換特性が相関しており、プラズモン誘起電荷分離におけるキャリア移動は AuNPs の周囲の材料に強く依存していることを解明した。特に、AuNPs から NiO へのホール分離の主な原動力が、Au と NiO 間のショットキー接合ではなく、TiO₂ と NiO の p-n 接合の局所的な電場であることが系統的な結果から示唆された。

前章までにプラズモン誘起電荷分離を利用した光電変換デバイスの動作原理と半導体中のキャリアが及ぼす影響についての理解を得たことを踏まえ、4 章では、半導体中のキャリア移動度の制限によってデバイス中での電荷移動や蓄積を制御することで、整流性などの電気特性をアクティブに制御可能なデバイスが構築可能であることを着想した。n 型半導体中のキャリア移動度を制御した TiO₂ を採用し、プラズモニック光電変換デバイスの整流特性を波長依存的に制御することに成功した。整流特性変化のメカニズムについて、TiO₂ から AuNPs や NiO への電子移動を伴う機構の仮説を立て、光電変換および光学的な測定を行ってそれを実証した。さらに、照射と印加電圧の組み合わせにより電流極性のスイッチングを実現した。前章までに明らかにしたプラズモン誘起電荷分離の制御因子である、半導体中のキャリアを積極的に制御したプラズモニック光電変換デバイスの応用例を示すことで、プラズモン誘起電荷分離のメカニズム解明がデバイスの設計指針において重要であることを実証した。

5 章では、これまでの研究成果の総括、及び今後の展望について述べた。

本研究では、半導体の構造および物性がプラズモン誘起電荷分離に与える影響について様々なデバイス構造を用いて調査を行い、それらの結果からプラズモン誘起電荷分離におけるホット電子及びホットホールの挙動について解明した。本研究で得られた知見はプラズモニック太陽電池だけにとどまらず、人工光合成などの LSPR を利用した光反応系などの設計指針にもつながる成果である期待される。