



|                     |   |
|---------------------|---|
| 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             | <a href="https://hdl.handle.net/2115/85551">https://hdl.handle.net/2115/85551</a>                       |
| Rights(URL)         | <a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a> |
| Type                | doctoral thesis   |
| File Information    | Keisuke_Nakamura_review.pdf, 審査の要旨  |



## 学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (情報科学) 氏名 中村 圭佑

審査担当者 主 査 特任教授 三澤 弘明

副 査 教 授 橋本 守

副 査 教 授 笹木 敬司

### 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、環境への負荷の低減を求める声の高まりから、太陽光発電などの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) が示す局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) の様々な光学的、および物理化学的な特性を活かした光電変換システムが注目されている。プラズモン誘起電荷分離を利用した光電変換システムでは、LSPR の位相緩和によって金属 NPs 内に発生したホットエレクトロン・ホールが、密接した半導体活性層に注入されることによって光電流を生む。つまり、用いる活性層の応答波長に比較して広い波長範囲の太陽光スペクトルの利用が可能となるため、国際的にも活発に研究が進められている。

著者は、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可視光に応答可能なプラズモン誘起電荷分離を用いた光電変換システムに着目した。プラズモン誘起電荷分離を用いた光電変換に関する研究は、TiO<sub>2</sub> 等の n 型半導体と金 (Au)NPs 間のホットエレクトロン輸送に関する報告が多く、ホットホールの電荷移動機構についての詳細は未解明である。そこで著者は、ホットエレクトロンのみならず、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。

無機ホール輸送材料として NiO を用い、NiO/AuNPs/TiO<sub>2</sub> 構造で構成された全固体プラズモニック光電変換デバイスを作製し、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 の吸収帯とよく一致しており、TiO<sub>2</sub> および NiO は吸収し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。また、デバイスをアニールすることによって示された光電変換特性の変化は NiO の結晶構造や NiO/AuNPs/TiO<sub>2</sub> 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エレクトロン・ホールは、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。

さらに、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を検証した。これらについて NiO へ Li をドーピングした Li-doped NiO を用いて検討したところ、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 へのホール注入の駆動力が、AuNPs と NiO 間のショットキー接合によるものではなく、TiO<sub>2</sub> と NiO

との p-n 接合によって生じる局所的な空間電場によることを系統的に示した。

さらに、これらの研究成果に基づき、半導体中のキャリア移動度を制限し、デバイス中における電荷移動や蓄積を制御することにより、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。用いる n 型半導体中のキャリア移動度を制御した  $\text{TiO}_2$  を採用し、プラズモニック光電変換デバイスの整流特性が照射波長に依存してスイッチングすることを見出した。また、そのメカニズムについても  $\text{TiO}_2$  から AuNPs や NiO への電子移動を伴う機構であることを明らかにした。

これを要するに、著者は NiO/AuNPs/ $\text{TiO}_2$  構造を有する光電変換デバイスを作製し、半導体活性層の吸収帯が存在しない可視波長領域における光電変換に成功した。また、これらの光電変換の駆動力が NiO/AuNPs のショットキー接合によるものではなく、半導体活性層の p-n 接合によって生じる局所的な空間電場であることも示した。さらに、同様の光電デバイスの  $\text{TiO}_2$  のキャリア移動度を制御することによって照射波長により整流特性のスイッチングを可能とする新しい光デバイスの開発にも成功した。これらの研究から得られた知見はプラズモン誘起電荷分離を用いた光電変換メカニズムの理解に繋るとともに、そのデバイス設計指針にとって重要な意義を持ち、当研究分野に大きく貢献するものと考えられる。よって著者は、北海道大学博士 (情報科学) の学位を授与される資格のあるものと認める。