



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Creation of Plasmonic Energy Transfer Systems Enabling Extreme Light Confinement [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	及川, 隼平
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14456号
Issue Date	2021-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/81595
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	OIKAWA_Shunpei_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 (理学)

氏名 及川 隼平

学 位 論 文 題 名

Creation of Plasmonic Energy Transfer Systems Enabling Extreme Light Confinement

(極限光集約を可能とするプラズモニクエネルギー移動システムの創出)

持続可能な社会に向けてクリーンかつ再生可能な太陽光、なかでもその半分を占める可視光のエネルギーを有効利用する新たな学理の構築と技術開発が求められている。金属ナノ構造における自由電子の集団励起状態であるプラズモンは、可視光の電場摂動を金属表面近傍のナノ領域に集光することが可能である。この局在性を利用すると、光エネルギーの高効率物質転写が可能となるため、局在光を介した光電変換能の向上や新規光物性の開拓が期待される。例えば量子限界域($< 1 \text{ nm}$)に近接した金属二量体は、高次のプラズモン励起により光の散逸が抑制され、間隙に 10^6 倍にまで増幅された局在光を誘起することから光の極限集約系として注目されている。しかし、作製過程におけるナノ構造の制御性や金属固有の電子-格子・電子散乱、光照射時における光学散乱に起因するエネルギー損失のためプラズモン励起状態の形成とその寿命には原理的、技術的な限界があり、光の効率利用に向けた系の光吸収、伝播、局在化のより高度な制御は重要な課題である。光散乱の抑制系として金属二量体構造や格子構造の応用が提案されている。可視光波長程度に整列された金属格子構造は、回折散乱光とプラズモンが結合することで光散乱が低減され、大きな吸収断面積と効率的な光伝搬能を有する。両者を組み合わせた系の創出は究極の光集約を可能とするが、既存のナノ構造制御技術の空間分解能や、光の摂動を転写する物質系との相互作用の自在制御など光エネルギーの高効率に向けて解決すべき課題が多く残されている。

本博士論文では、電気化学反応による新たな金二量体間の精密ナノ間隙制御を可能とし、室温下での高次プラズモン励起による極限光集約を実証した。続いて、低温アニール法によって構造不均一性が低減された金格子構造がレーザーや強結合等の光集約へ繋がる光学現象へ汎用的に応用可能であることを見出し、加えて、特定の欠陥が導入された格子構造と色素分子と強く相互作用させることにより、はじめて2次元空間内における光の集約効果を実証し、効率的な光捕集、伝播、局在を可能とする系を検証した。

第1章では、ナノ空間への光集約を可能とする金属ナノ粒子の原理と特性を説明し、光-物質相互作用の例を元に光を極小空間へ集約する重要性について説明した。潜在的に内包するエネルギー損失と既存の構造制御技術の課題について言及し、効率的な光の伝搬・集約を可能とする系として二次元に拡張された金属ナノ材料の必要性を論じた。

第2章では、従来のトップダウン法で作製された金属ナノ構造が内包する構造不均一性に起因するエネルギー損失の改善法について議論した。X線回折と電気化学析出反応から、エネルギー損失が金属表面の多結晶性に起因していることを明らかとした。200 °C の低温アニールにより結晶性を高め、構造形状を変えずにプラズモンの共振特性を劇的に向上させることが可能となった。この結果は、低温アニール処理が、全てのトップダウン法によって作製された構造の光損失を抑制しうる汎用性の高い重要なプロセスだということを示した。

第3章では、金二量体間隙の精密制御手法について論じた。電子線描画法(EBL)によって導電性基板に作製された金二量体構造は、電気化学的酸化還元反応を駆使して精密に構造制御され、体積に依存した消光特性や、間隙に依存した散乱特性をその場観察することによってサブナノメートル以下の高分解能、かつ再現性高く間隙制御された。粒子間が結合したダルマ型構造に本手法を適用した場合、溶解プロセス中に間隙形成を示し、間隙形成時に高次プラズモンに起

因する光散乱の強い抑制が確認された(図 1)。時間差分領域(FDTD)計算からこのモードは結合型四重極子(BQP)であることが明らかとなり、光電子測定では EBL で作製された構造の約 5 倍の光電子放出が観測された。これらにより従来のトップダウン法では実現できなかった BQP による光の極限集約を初めて実証した。

第 4 章では、金正方格子構造に誘起されるダークプラズモンの蛍光増強について議論された。プラズモン共鳴エネルギーと蛍光ピークが一致する蛍光色素を金正方格子構造に担持した場合、パーセル効果によってプラズモン励起位置での増強蛍光が観測された。しかし、50 mM の高濃度条件の場合ではプラズモン共鳴が観測されないエネルギー位置での新たな蛍光増強が観測された。FDTD 計算より、この蛍光増強はダークプラズモンに起因することが示唆された(図 2)。ダークプラズモンは散乱失活が強く抑制されるため、本手法が光集約の新たなアプローチとなることを示した。

第 5 章では、金正方格子構造とシアニン色素との強結合形成とその光学特性を検証した。強結合状態では光と励起子の状態が混成し、複数の励起子がプラズモン光場を介した量子的な相関を持つため、Förster 長に制限されない効率的な光エネルギーの長距離伝播や強結合準位への量子凝縮が実現する。強結合は、アニールされた金ナノディスク正方格子に、吸収極大がプラズモンと合致する S0982 シアニン色素を担持することで形成した。結合強度は担持色素濃度で調整され最大で 495 meV まで増加し、強結合の準位に依存した発光スペクトルを示した。この発光スペクトルは低閾値でのレーザー発振を示し、強結合を介した光子の凝縮が示唆された。この結果は、強結合を介した光子—励起子凝縮へ向けての重要な知見を与えた。

第 6 章では、金正方格子構造に導入した空欠陥に光を集約する系の創出に取り組んだ。金属格子構造に導入された空欠陥は光学バンドの禁制帯に準位が形成されるため光は吸収されない。しかし、構造と色素を強結合させることによって、励起子リザーバーを介した欠陥への光エネルギー移動を初めて観測し、欠陥への光集約を初めて実証した。さらに、格子を正方から六方晶にすることによって、補足した光の高効率な二次元伝搬と、それによる欠陥への光集約を実現した(図 3)。

以上より、金二量体構造による極小空間への光集約と金格子構造を用いた新規な光捕集、伝搬、集約システムを提案した。これらの系は光エネルギーに依存した構造最適化と励起子を形成する物質の電子系の選択により、光エネルギーを物質の電子系に高効率に転写する極限的な系の構築が可能となる。また、光と物質励起子の強結合によってエネルギー量子と物質の電子系が混成した新たな物質相を形成し、エネルギーの有効利用において全く新たな選択肢を提供する可能性を示した。

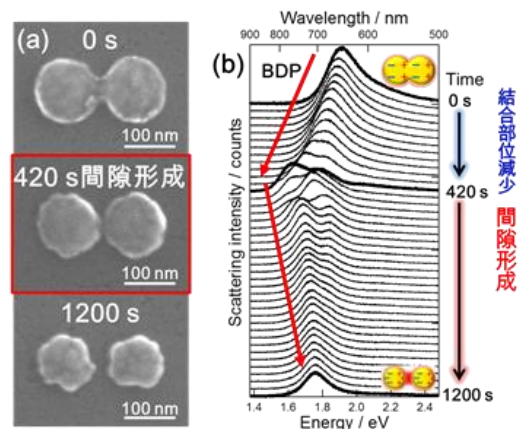


図 1 電解質溶液:10mM KBr 水溶液, 電極電位 0.74 V (vs. Ag/AgCl) の条件下で Au 構造を定電位電解し(a) 印加時間 0s, 420s, 1200s 後に取得した電子顕微鏡像, (b) 金属溶解過程において取得した in-situ 散乱スペクトル。

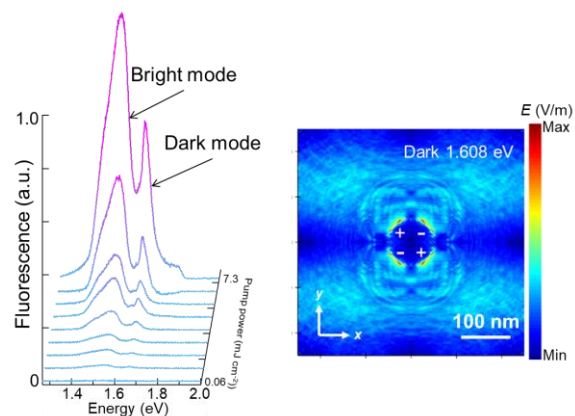


図2 金正方格子に誘起されるダークモードを介した蛍光レーシングスペクトルと電界図。

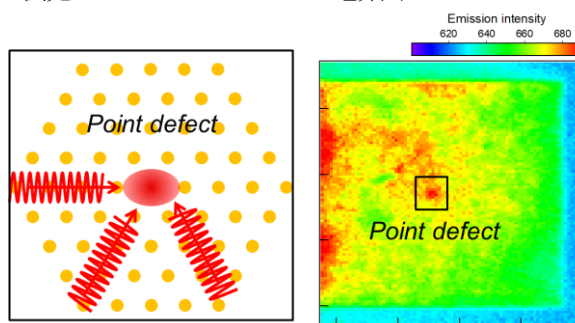


図 3 点欠陥導入—金六方格子構造の光伝搬と欠陥への光集約を示す模式図と蛍光像