



# 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             | <a href="https://hdl.handle.net/2115/81595">https://hdl.handle.net/2115/81595</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    | OIKAWA_Shunpei_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（理学） 氏 名 及川 隼平

|       |     |     |       |
|-------|-----|-----|-------|
|       | 主 査 | 教 授 | 武次 徹也 |
|       | 副 査 | 教 授 | 上野 貢生 |
| 審査担当者 | 副 査 | 教 授 | 幅崎 浩樹 |
|       | 副 査 | 教 授 | 村越 敬  |
|       | 副 査 | 助 教 | 南本 大穂 |

## 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ックエネルギー移動システムの創出)

エネルギー利用の観点から太陽光、なかでもその半分を占める可視光のエネルギーを高効率に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。近年、金属ナノ構造近傍のナノ空間へ光エネルギーの局所集約化を可能とする局在表面プラズモン共鳴により、光エネルギーの高効率物質転写が可能であるという事実が注目を集めている。しかしながら、ナノ構造の不均一性や金属固有の電子－格子・電子散乱、光学散乱に起因するエネルギー損失のためにプラズモン励起状態の寿命には原理的、技術的な限界が存在するため、光の有効利用を可能とする高度ナノ物質相制御による光吸収能、伝播能、局在能の向上が求められている。光散乱の抑制法として、金属二量体構造や格子構造の利用が提案されている。特に可視光波長程度に整列された金属格子構造に関しては、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、従来のフォトニック結晶と比較して効率的な光伝搬能が得られることから究極の光集約系として期待されている。しかしながら、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。以上の背景から 2 次元空間内における光の集約効果を実現し、効率的な光捕集、伝播、局在を可能とする系の創出は、光エネルギーの高効率利用の実現という観点から重要な課題と位置付けられる。

本論文は全 7 章で構成されている。

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を説明し、光－物質相互作用を利用した光の極限集約の重要性について説明するとともに、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、トップダウン法により作製された金属ナノ構造におけ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、低温アニール手法を用いることで構造の結晶性を高

め、構造形状を維持しつつプラズモンの共振特性を劇的に向上させることを可能とする手法を提案した。本手法により光損失を強く抑制し、高効率に光集約を可能とする汎用性の高いプロセスが実現した。

第3章では、光を強く局在化させることが可能な金二量体構造を用いて、電気化学的酸化還元反応制御手法により、サブナノメートル以下の高い分解能で、かつ再現性よく間隙距離を制御する手法を開発した結果について説明している。特に間隙形成時に強い光散乱の抑制が起こることを見出し、時間差分領域(FDTD)計算から高次プラズモンモードである結合型四重極子(BQP)が励起されていることを明らかにした。これにより従来のトップダウン法では実現が困難である BQP による光の極限集約を初めて可能になった。

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による蛍光増強について議論している。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することで、パーセル効果によってプラズモン励起位置での蛍光増強を観測し、その濃度依存性についても明らかにした。さらには格子構造における高次のダークモードが発現する条件を見出し、それにより著しい蛍光増強を観測した。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、金正方格子構造と色素励起子間において、強結合状態という光物質相の形成に取り組んだ結果を報告している。強結合状態形成下においては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。実際に2章の手法を用いて光集約能を高めたナノディスク正方格子に色素を担持することで強結合状態を形成した。また、強結合の準位に依存した発光スペクトルを観測することで強結合を介した光子の凝縮を確認し、強結合状態を介した光子—励起子凝縮へ向けた重要な知見を提唱した。

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でいる。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位置するため光吸収は起こらないが、強結合状態の形成により励起子リザーバーを介した欠陥への光エネルギー移動が可能となることを初めて観測し、欠陥への光エネルギー二次元伝搬・集約を実証した。

第7章では本研究で得られた結果を総括し、今後の展開について述べている。

以上、著者は、極小空間への光捕集、エネルギー伝搬、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を可能とするものである。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制御することで、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。これらの研究は高効率光利用技術の開発に向けて重要な知見を提供し、当該分野に資するものである。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。