

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	竹熊 晴香
論文題目	Fundamentals and Applications of Visible Plasmonics: from Material Search to Photoluminescence Enhancement (可視プラズモニクスの基礎と応用：物質探索から発光増強まで)		
(論文内容の要旨)			
<p>表面プラズモン共鳴 (SPR) は、固体あるいは液体中の自由電子が入射光の電場により集団振動する現象である。SPR による電場増強効果や場の閉じ込め効果は、光化学 (太陽電池、光触媒)、ナノ光学 (レーザー、LED)、生化学 (ウイルス検出薬、バイオセンサー)、芸術工学 (ステンドグラス) など様々な分野で利用されている。金属基板/誘電体などの界面に生じる伝搬型 SPR は、プリズムを用いた全反射法などで励起できる。一方、局在型表面 SPR (LSPR) は、励起光の波長以下のナノメートルスケールの導電性ナノ粒子に生じ、その形状、サイズ、組成、自由キャリア密度により制御できる。ファラデーにより Au コロイドの発色原理が解明されて以降、可視領域の LSPR は、貨幣金属 (Au、Ag、Cu) とその合金を中心に検討されており、Au は高い化学的安定性を、Ag は高い増強度をもつという利点がある。可視光は太陽エネルギーの半分以上を占めるため、可視光領域における LSPR 特性の探索は、基礎科学にも実用にも重要である。本研究では、新たな可視プラズモニクスの物質開拓および応用展開を目的に、第一に SPR 特性を利用した Au 基板上量子ドット多層積層膜の光学特性の検討、第二に孔構造をもつ Ag ナノ粒子の自己組織化二次元膜の光学特性評価、最後に純粋科学の観点から新奇可視 LSPR 物質である PtIn₂ ナノ粒子の合成とプラズモン特性の評価を行った。</p>			
第 2 章 Au 基板上量子ドット多層積層膜の光学特性			
<p>SPR の特徴の一つに電場増強による隣接物質の発光増強があり、高効率発光デバイスの開発に向け注目されている。しかし、隣接物質の発光特性は、プラズモン物質との距離依存性を示すなど、複数のパラメーターに支配される。半導体ナノ粒子 (量子ドット) は、狭い線幅や高い量子収率などの優れた発光特性を有するナノ物質であり、ディスプレイなどの光デバイスへ応用されている。量子ドットを用いたデバイス設計には、金属基板上に作製された三次元量子ドット膜の光学特性の理解が重要であるが、現状では単一量子ドットの光学特性に関する研究が多く、三次元に秩序化した量子ドットの光学特性に関する検討は不十分である。そこで本章では、ナノオーダーで膜厚を制御した二次元量子ドット膜を Au 基板上に積層することで三次元構造を形</p>			

成させ、光学特性の膜厚依存性を評価した。その結果、量子ドットの発光強度の層数依存性が確認され、これが量子ドット多層積層膜の高屈折率光共振器としてのメタマテリアル光学効果、量子ドット-Au 基板間の長距離励起子-表面プラズモン結合、Au 基板によるミラー効果の三つの要因で説明できることを示した。また、光学応答は単純な有効媒質近似による有限差分時間領域シミュレーションによって再現されることも明らかにした。

第3章 孔構造を有する Ag ナノ粒子二次元膜の光学特性

プラズモンナノ粒子が隣接している場合、LSPR 波長はその粒子間距離にも大きく影響を受ける。そのため、二次元ナノ粒子膜は、ドメインサイズに依存した吸収波長の長波長シフトや、0次元系や一次元系とは異なる鋭い LSPR 吸収を示す。本章では、疎水性基板上に凝縮した水滴をテンプレートとすることで、剛直な自己組織化 Ag ナノ粒子単層膜にマイクロスケールの孔構造を付与する手法を開発し、得られた不連続 Ag ナノ粒子膜の光学特性を検討した。面積あたりの粒子数が同一であるにも関わらず、多孔質膜は均一膜と異なる吸収スペクトル、屈折率、消衰係数を示した。得られた多孔質膜は、金属蒸着や局所蛍光イメージング用のマスクとして使用でき、バイオセンシングやイメージングへの応用が期待される。

第4章 新奇可視プラズモン PtIn₂ ナノ粒子の合成とプラズモン特性評価

貨幣金属ナノ粒子を用いたプラズモン物性に関する研究は数多くなされてきたが、その応用にあたり大きな欠点となるのは、Ag や Cu の酸化されやすさや Au の高価さである。しかし、貨幣金属を含まずに球状で可視 LSPR を示す物質はほとんど報告されていない。一方、近年、Au NP の光励起電子ダイナミクスが計算され、可視 LSPR にはバンド間遷移だけでなく、可視光による束縛電子の振動、すなわち「スクリーニング」が LSPR 特性を決定する重要な因子であることが指摘されているが、貨幣金属を用いた合金の多くは面心立方 (fcc) ベースの結晶構造であり、スクリーニング効果を制御するための電子構造と結晶構造の相関は不明なままであった。本章では、新奇可視プラズモン物質として高対称性の C1-PtIn₂ ナノ粒子に着目し、紫外可視分光法、電子エネルギー損失測定、表面増強ラマン散乱、第一原理計算により、C1-PtIn₂ ナノ粒子が 550 nm 付近に LSPR を示すことを発見した。また、合金ナノ粒子での可視 LSPR 実現には、フェルミ準位近傍での *sp* 電子の集団振動、*d* 電子のバンド間遷移、束縛 *d* 電子の遮蔽効果のバランスを最適化することが重要であることが理論的に示唆され、結晶構造や合金組成がバランス調整制御因子になることを示した。以上の知見は、貨幣金属を含まないプラズモンナノ合金群の台頭を促し、従来のプラズモン物質の物理的・化学的性質を凌駕する新奇合金物質群の発見を期待させるものである。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

表面プラズモン共鳴 (SPR) は、固体あるいは液体中の自由電子が入射光の電場により集団振動する現象であり、その特徴の一つである電場増強による隣接物質の発光増強は、高効率発光デバイスの開発に向け注目されている。量子ドットを用いたデバイス設計には、金属基板上に作製された三次元量子ドット膜の光学特性の理解が重要であるが、三次元に秩序化した量子ドットの光学特性に関する検討は不十分であった。竹熊晴香氏は、Au基板上に積層した三次元量子ドット構造を用い、量子ドットの発光強度の層数依存性を明らかにし、これが量子ドット多層積層膜の高屈折率光共振器としてのメタマテリアル光学効果、量子ドット-Au基板間の長距離励起子-表面プラズモン結合、Au基板によるミラー効果の三つの要因で説明できることを示した。また、二次元Agナノ粒子膜にマイクロスケールの孔構造を付与する手法を開発し、均一膜と異なる吸収スペクトル、屈折率、消衰係数を示すことを実証した。

金属ナノ粒子を用いたプラズモン物性に関する研究は、貨幣金属を中心に行われてきたが、貨幣金属を含まずに球状で可視局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を示す物質はほとんど報告されていなかった。竹熊晴香氏は、本質的な可視LSPRの発現原理を明らかにするために、新奇可視プラズモン物質として高対称性のC1-PtIn₂ナノ粒子に着目し、紫外可視分光法、電子エネルギー損失測定、表面増強ラマン散乱、第一原理計算により、C1-PtIn₂ナノ粒子が550 nm付近にLSPRを示すことを発見するとともに、その発現原理を明らかにした。この知見は、貨幣金属を含まないプラズモンナノ合金群の台頭を促し、従来のプラズモン物質の物理的・化学的性質を凌駕する新たな合金物質群の発見を期待させるものである。

よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和4年3月7日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日以降