

京都大学	博士（工学）	氏名	東野 真
論文題目	Control of optical properties in periodic nanoparticle arrays based on metallurgical approaches （冶金学的アプローチに基づく周期ナノ粒子アレイにおける光学特性の制御）		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、金属あるいは酸化物のナノ粒子が周期的に配列したアレイを対象に、金属のプラズモン共鳴と酸化物のミー共鳴に基づく光学特性の制御に関連して、冶金学的なアプローチに基づいて光学損失の低減に向けた材料改質を行い、高品質のナノ周期アレイの作製と光機能の創出に取り組んだものであり、序章、3章、終章からなっている。</p> <p>序章では、本論文で扱う金属ならびに誘電体のナノ粒子に特徴的な光学応答について解説している。まず、金属ナノ粒子における自由電子の集団的な振動である局在型表面プラズモン共鳴について説明し、付随する現象としてナノ粒子表面近傍での電場の増強が光学的状態密度を増加させ、Purcell 効果や増強ラマン散乱といった光機能を導くこと、金属ナノ粒子の大きさや形状によって光学応答性を制御できることを述べている。また、プラズモニック材料の観点から、従来から知られている貴金属ばかりでなく、アルミニウム、合金、金属間化合物、さらには導電性を持つ窒化物、酸化物、半導体などが有効であるものの、物質によっては光吸収による損失や低いキャリア密度のために可視域での利用が限定される点にふれ、用途に応じた材料の選択が重要であることを強調している。一方、高屈折率を有する誘電体に見られるミー共鳴では光学損失が少なく、電気双極子・多極子による共鳴に加えて磁気双極子・多極子に起因する共鳴も現れる点がプラズモン共鳴の応用と比べたときの優位性であることにふれ、磁気的なモードは磁気 Purcell 効果や Kerker 効果のような特異な現象を導くことを説明している。さらに、本論文の主題となる金属および誘電体ナノ粒子の周期的な配列に特徴的に見られる光学応答について解説している。具体的には、表面格子共鳴、格子モードの混成、連続体における束縛状態（bound states in the continuum, BIC）について述べ、これらが光機能材料の高効率化に有効であることを強調している。</p> <p>第1章では、Ag のナノ周期アレイを作製し、個々の Ag ナノ粒子の結晶性を改善して光学特性を向上させるために冶金学的な手法として高速熱処理（rapid thermal annealing, RTA）を実施している。まず、SiO₂ ガラス基板上に蒸着した Ag 薄膜に保護膜として SiO₂ 薄膜を設け、さらにレジストを塗布し、Si ナノモールドを用いたナノインプリントと O₂ による反応性イオンエッチングならびに電子サイクロトロン共鳴を利用した Ar⁺エッチングを施し、Ag ナノ周期アレイを作製している。その後、原子層堆積法を用いて Ag の表面を Al₂O₃ 薄膜で被覆し、被覆のない Ag ナノ粒子アレイとともに 300～1000℃ の温度範囲で N₂ 雰囲気中、RTA を行っている。RTA 後の試料について消光スペクトルを測定し、プラズモン共鳴の電気双極子モードと電気四極子モードによる吸収波長が RTA の温度にともない変化すること、特に 1000℃ での RTA によりスペクトルの線幅が顕著に減少し、その結果、Q 値が上昇することを見いだしている。さらに、Ag の誘電率を Drude-Lorentz モデルで表現し、有限要素法を用いた数値シミュレーションを実行して、RTA の温度にともなうスペクトルの変化を、Ag ナノ粒子の形状の変化と結晶性の向上による光学損失の低減によって説明している。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	東野 真
<p>第2章では、ZrO_2の大きなバンドギャップと比較的高い屈折率に着目し、ZrO_2ナノ粒子のミー共鳴を活用して、特に紫外域での光機能の向上に資する ZrO_2 ナノ周期アレイを作製している。アレイの作製には ZrN の熱酸化という冶金学的なアプローチを利用している。SiO_2 ガラス基板上にスパッタ法で ZrN 薄膜を製膜し、ナノインプリントと反応性イオンエッチングにより ZrN ナノ粒子アレイを作製したあと、空气中、900°C で 2 h の熱処理を施すことによって ZrN を ZrO_2 に変換し、目的の ZrO_2 ナノ周期アレイを得ている。消光スペクトルの入射角依存性を測定し、アレイの面内回折に基づき消光が生じることを実証するとともに、有限要素法を用いた数値シミュレーションを行い、計算で得られる消光スペクトルが実験を再現すること、スペクトルには電気双極子モードに加えて磁気双極子モードが現れることを示している。また、ZrO_2 ナノ周期アレイと蛍光体（クマリン 521T あるいは $\text{Eu(hfa)}_3(\text{TPPO})_2$）を組合わせた系において青色あるいは紫外励起の発光スペクトルを測定し、クマリン 521T ではミー共鳴が起源の表面格子共鳴による発光の取り出し効率が増強され、その程度は電気双極子および磁気双極子モードに基づく共鳴波長においてそれぞれ 22 倍と 16 倍となること、$\text{Eu(hfa)}_3(\text{TPPO})_2$ では取り出し効率の上昇により $^5\text{D}_0$ 準位から $^7\text{F}_1$ および $^7\text{F}_2$ 準位への遷移による発光がそれぞれ 10 倍と 13 倍の増強を示すことを見いだしている。さらに、ZrO_2 ナノ周期アレイと同じ構造を持つ TiO_2 ナノ周期アレイを TiN の熱酸化により作製し、上記の蛍光体との組合わせによる発光の挙動を調べることににより、紫外励起による発光の増強度は ZrO_2 アレイの方が TiO_2 アレイより 40%ほど大きいことを明らかにしている。</p> <p>第3章では、ミー共鳴を利用した TiO_2 ナノ周期アレイに着目し、特に個々のナノ粒子の大きさを変えることによって 2 次元アレイにおけるミー共鳴場の体積分率を調整し、Kerker 効果を実現して蛍光体からの発光の指向性を制御することを試みている。まず、SiO_2 ガラス基板に Ti 薄膜を電子線蒸着により製膜し、ナノインプリントと反応性イオンエッチングにより Ti ナノ粒子アレイを作製したのち、熱酸化によって TiO_2 ナノ粒子アレイを得ている。作製においてアレイを構成する TiO_2 ナノ粒子を直方体の形状とし、直方体の上面のアスペクト比を変えることによってナノ粒子が占める体積分率を変化させ、体積分率の異なるアレイに対して消光スペクトルの入射角依存性を測定するとともに、数値シミュレーションを行って電場と磁場の分布状態を明らかにし、それに基づいて消光の起源を電気双極子モードと磁気双極子モードに帰属している。また、各アレイとクマリン 153 を組合わせた系において発光スペクトルの放出角依存性を測定し、シミュレーションの結果との比較に基づき、電気双極子モードと磁気双極子モードのカップリングで現れる Kerker 効果が発光の増強と指向性をもたらすと結論している。</p> <p>終章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、金属や窒化物の熱処理を利用した冶金学的な手法を用いて、プラズモン共鳴あるいはミ共鳴に基づく表面格子共鳴を実現できる金属あるいは高屈折率酸化物のナノ周期アレイを作製し、アレイの光学特性を明らかにするとともに、蛍光体と組合わせた系における発光の増強と指向性の向上、さらには、これらの現象が生じる機構の解明を目標として研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. ナノインプリントと反応性イオンエッチングを用いることにより Ag ナノ周期アレイを作製し、高速熱処理を施すことによりアレイのプラズモニック特性の向上を実現するとともに、数値シミュレーションを併用してプラズモン共鳴スペクトルの熱処理温度にともなう変化を説明することに成功している。特に高温での熱処理により Ag ナノ粒子の結晶性が向上し、高い Q 値を持つアレイが得られることを見いだしている。

2. ZrN の熱酸化という新規な手法を用いて ZrO_2 ナノ周期アレイを作製することに成功し、蛍光体との組合わせにより、 ZrO_2 の大きなバンドギャップを活かして紫外励起による蛍光体の発光増強を実現している。同一のアレイ構造を有する TiO_2 系と比較することにより、 ZrO_2 系は可視域はもとより紫外域も含む広い波長範囲で低損失の光アンテナとして機能することを明らかにしている。

3. Ti の熱酸化を利用して、 TiO_2 ナノ粒子の大きさが異なる数種類のアレイを作製し、ナノ粒子が占める体積分率を変えることによって電気双極子モードと磁気双極子モードが現れる回折条件を変化させ、両モードがカップリングすることによる Kerker 効果を制御できることを示すとともに、蛍光体からの発光の増強と指向性の向上を実現している。

以上、本論文では、高速熱処理ならびに金属や窒化物の熱酸化など手法を工夫することによって、Ag、 ZrO_2 、 TiO_2 のナノ粒子が規則的に配列したアレイを作製し、アレイと組合わせた蛍光体の発光の高効率化や指向性の向上を実現しており、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和6年2月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、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。