

## 審査の結果の要旨

氏名 石川 敬司

表面プラズモン共鳴は、金や銀などの金属ナノ粒子近傍において分子の光応答が著しく増大する現象である。この現象は、金属表面近傍の数十 nm 程度でしか効果が期待できないため、その応用は表面増強ラマン散乱やセンサーなどの分析手法のみにとどまっていた。しかしながら、近年、ナノスケールの空間を有する光デバイスが提案されてきており、これらのデバイスにおいて表面プラズモン共鳴を応用することは十分期待でき、その可能性を検討する必要がある。本論文は "Application of Surface Plasmon Resonance to Photonic Devices" (和訳「表面プラズモン共鳴を利用した光デバイスの性能向上」) と題し、表面プラズモン共鳴を光デバイスに応用することを目的とし、色素増感型太陽電池及び 3 次元配列結晶を用いた発光デバイスにおいてその可能性を検討したもので、6 章からなる。

第 1 章は序論であり、色素増感型太陽電池及び 3 次元配列結晶を用いた発光デバイスについて背景と既往の研究を概説し、本論文の目的を明らかにしている。

第 2 章では、表面プラズモン共鳴の理論的背景を示し、理論及び予備実験として行った光吸収スペクトル測定から、2 種の光デバイスにおける銀微粒子を用いた表面プラズモン共鳴の応用可能性を示している。

第 3 章では、表面プラズモン共鳴を色素増感型太陽電池に利用する検討を行った結果を述べている。一般に色素増感型太陽電池には多孔質のチタニア膜が用いられるが、本論文では、より簡潔に表面プラズモン共鳴の影響を理解するために緻密なチタニア膜を用いて検討を行っている。チタニア膜表面への色素吸着量及び銀微粒子の担持量を様々に変化させて電池の光電特性を測定した結果、銀を担持することによって励起色素が失活する割合が高い場合が多いが、色素吸着量及び銀担持量が少ない条件下では表面プラズモン共鳴によって光短絡電流密度が増大することを示している。

第 4 章及び第 5 章では、3 次元配列結晶を用いた発光デバイスにおいて表面プラズモン共鳴を利用する検討を行っている。まず第 4 章では、秩序よく配列構造を得る指針を得ることを目的とし、共焦点レーザー顕微鏡を用いて自然沈降堆積法による 3 次元配列過程をその場観察し、解析している。配列過程において、配列速度及び配列構造形成に粒子間反発力が大きく寄与していることを明らかにしている。また、配列構造において上部からの圧密の影響が大きいことも示している。第 5 章では、シリカ球配列結晶を用いた発光デバイスを作製、評価し、発光特性における表面プラズモン共鳴の影響を検討している。シリカ

球を用いた 3 次元配列結晶の細孔内にローダミン 6G 溶液を浸透させた試料において、発光スペクトルの狭線化を観測しており、狭線化に伴い発光スペクトルが短波長側にピークシフトすることから、これが ASE( Amplified Spontaneous Emission ) に由来することを示している。また、配列構造の内表面に粒径 8nm 程度の銀微粒子を担持したものについても、同様の短波長側へのピークシフトを伴う狭線化した発光スペクトルを得ており、銀を担持していないものと比較して発光強度が 10 倍程度増大することに成功している。銀微粒子及び色素の吸収スペクトル測定結果から、発光増大が銀微粒子による光散乱に起因するものではなく、表面プラズモン共鳴による効果であることを明らかにしている。さらに、表面プラズモン共鳴による 3 次元配列結晶細孔中での色素の発光増大を静電的なモデルを用いて理論計算した結果、実験による発光増大を再現しており、その妥当性を検証している。

第 6 章では、第 5 章までの研究成果を総括するとともに、将来の展望をまとめている。

以上、本論文は色素増感型太陽電池及び 3 次元配列構造を用いた発光デバイスにおいて表面プラズモン共鳴を利用した効率向上を示すことで、新たな光デバイス構築の可能性を示しており、化学システム工学の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。