

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18992

研究課題名（和文）中赤外グラフェンプラズモンの波数ベクトルのアップコンバージョン高空間分解能計測

研究課題名（英文）Up-conversion high spatial resolution measurement of the wavevector of mid-infrared graphene plasmon

研究代表者

田中 嘉人（Tanaka, Yoshito）

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：50533733

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、表面プラズモンの光圧ベクトルを光捕捉したナノ粒子のポテンシャル解析によって測定することで、中赤外グラフェンプラズモンの波数ベクトルを高い空間分解能でイメージングする方法の開発を行った。期間内に、可視から中赤外域にわたる領域で透明なシステムを開発し、光捕捉ポテンシャル解析を用いてナノ粒子に働く中赤外光圧のアップコンバージョン計測を実現した。また、グラフィンナノリッジが表面プラズモンの光励起を可能にし、リッジの配列構造が表面プラズモンの伝搬方向を制御することを見出した。さらに、ツイストスタック二層グラフェンがラマンキラリティを示すことを初めて明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

単原子層グラフェンで生じる伝搬表面プラズモンは、ナノデバイスへの応用に向けて、ナノ空間で光励起し、その伝搬方向を制御する研究が活発に行われてきた。本研究では、グラフェンプラズモンの波数ベクトルを高い空間分解能でイメージングする方法を開発するとともに、グラフィンナノ構造が表面プラズモンを光励起し、その伝搬方向を制御することを見出した。この成果は、従来理論研究が多かったグラフェンプラズモンの実験研究が飛躍的に進みナノデバイス応用に向けて大きく前進すると期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed new approach for super-resolution imaging of wavevector in mid-infrared graphene plasmon via analysis of optical trapping potential for a nanoparticle. During the period, we constructed the system that is transparent in the region between visible and mid-IR and realized up-conversion measurement of infrared optical force on nanoparticles from the analysis of the potential analysis. Furthermore, we revealed that graphene-nanoridge structures allows launching and controlling their plasmons. In addition, we demonstrated, for the first time, Raman chiral activity on twisted stack graphene.

研究分野：ナノフォトニクス、プラズモニクス

キーワード：グラフェン 光圧 ラマン光学活性 プラズモン 光捕捉

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

単原子層グラフェンで生じる伝搬表面プラズモンは、広く研究されてきた貴金属表面プラズモンと異なり、プラズマ周波数が中赤外域にあることや、プラズモン波長 $\lambda_{\text{spp}}$ が励起光波長 $\lambda_{\text{light}}$ と比較して非常に短い(例えば $\lambda_{\text{light}}=3000\text{ nm}$ に対して $\lambda_{\text{spp}}=40\text{ nm}$ )、電圧やドーピングによりプラズモン共鳴特性を外部制御可能であること等の様々な特徴があり近年注目されている。特に、ナノデバイスへの応用に向けて、ナノ空間でグラフェンプラズモンを光励起し、その伝搬方向を制御する研究が活発に行われてきた。これまでの報告では、金属のナノプローブやナノアンテナ、不均一な周辺誘電率分布等の異種物質をグラフェンに導入することで、グラフェンプラズモンを局所的に光励起し、伝搬してきた表面プラズモンを回折・屈折・反射する方法が提案されてきた。しかし、グラフェンプラズモンの従来研究の多くは理論のみによるもので、実験検証がほとんどされていないのが現状である。近年、チップ散乱型近接場顕微鏡によってグラフェンプラズモンを測定する実験研究が少数ではあるが報告されている。これは光の回折限界を超える分解能で表面プラズモンの「位相」と「振幅」を空間イメージングする優れた方法であるが、表面プラズモンの「伝搬方向」を測定することはできない。

2. 研究の目的

本研究では、グラフェンプラズモンが貴金属プラズモンよりも極めて大きい波数を持つことに着目し、表面プラズモンの運動量に基づく光圧ベクトルを光捕捉したナノ粒子のポテンシャル解析によって測定することで、グラフェンプラズモンの波数ベクトルを高い空間分解能でイメージングする方法を世界に先駆けて開発する。

集光レーザービームにより捕捉した液中ナノ粒子の位置揺らぎ情報から、井戸型の光圧ポテンシャルを求める。この捕捉ナノ粒子にグラフェンプラズモンが作用すると、図1のように表面プラズモンの伝搬方向に押す光圧がナノ粒子に働き、光圧ポテンシャルが変化する。この変化から伝搬するグラフェンプラズモンの波数ベクトルを解析する。つまり、中赤外域のエネルギーを持つグラフェンプラズモンを、運動量変化に伴うプラズモン光圧によりナノ粒子の位置揺らぎ変化として可視・近赤外域でアップコンバージョン測定することが本研究の目的である。集光位置を変えながらこれらの測定を行い、捕捉ナノ粒子サイズの分解能でグラフェンプラズモンの波数ベクトルの空間分布を明らかにする。具体的には、中赤外域の光圧を可視・近赤外域の光で測定する、可視・近赤外域から中赤外域にわたる幅広い領域で透明なシステムを新たに開発する。次に、グラフェン歪みナノ構造への光照射に伴うプラズモン伝搬をシミュレーションで解析し、グラフェンプラズモンの波数ベクトルを高空間分解イメージングすることに向けた標準サンプルを設計する。さらに、制御されたグラフェン歪みナノ構造を作製し、表面プラズモンの伝搬方向制御を実証する。

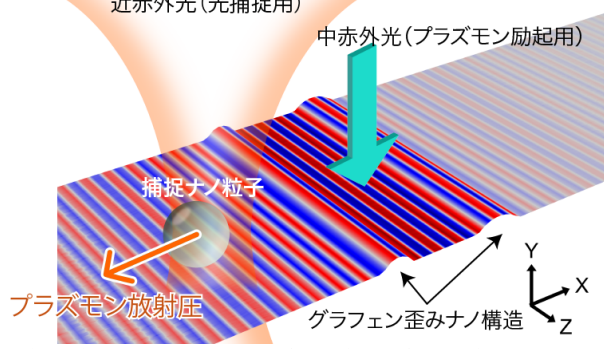


Fig. 1 Measurement of optical force induced by graphene plasmon with potential analysis.

3. 研究の方法

中赤外域の光圧を可視・近赤外域の光で測定するために、可視・近赤外域から中赤外域にわたる幅広い領域で透明なシステムを新たに開発した(図2)。波長700nmのチタンサファイアレーザーでZnOナノ粒子(波長500nmから1000nmにおける屈折率: $n_{500-1000}\sim 2.0$ )を光捕捉した。波長4.4 $\mu\text{m}$ の中赤外レーザーを斜めからナノ粒子に照射し、それによって生じる捕捉ポテンシャル変化からナノ粒子に働く光圧を解析した。粒子の位置揺らぎを検出するために、中赤外レーザーと同軸でHe-Neレーザーを導入し、ナノ粒子からの散乱光をCMOSカメラで測定した。粒子の分散液にはジメチルスルホキシド(DMSO)( $n_{500-1000}\sim 1.5$ )、溶液セル用の基板にはCaF<sub>2</sub>( $n_{500-1000}\sim 1.4$ )を用いた。

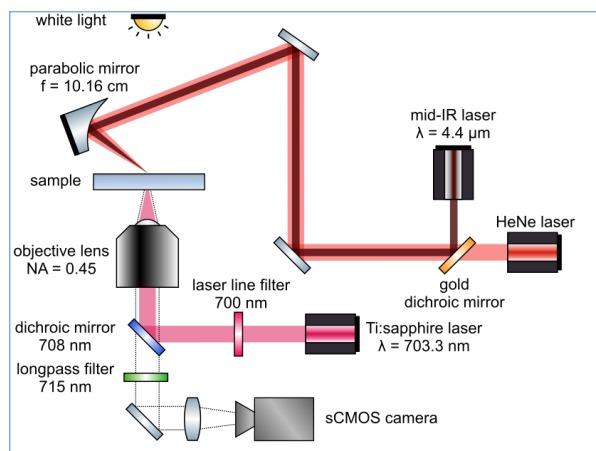


Fig. 2 Optical setup of infrared optical force measurement. credit CC componentlibrary

グラフェン歪みナノ構造への光照射に伴うプラズモン伝搬は有限要素法を用いて計算した。グラフェンは0.5nmの厚みとしてモデルを立てた。グラフェンナノリッジは円曲線を用いてモデル化され、角が鋭くならないように小さな逆円曲線で平らなグラフェンに取り付けた。誘電率は、参考文献(ランダム位相近似)に従って計算した。フェルミエネルギー、温度、緩和エネルギーは、それぞれ単層グラフェンの代表的な値である0.5eV、300K、0.1meVに設定した。2.50-8.00 $\mu\text{m}$

の中間赤外光をナノリッジ上に集光（ガウスビームの同軸近似を用いて）した。

グラフェン歪みナノ構造は、グラフェンと基板の熱膨張率の違いを利用した方法で作製し、ラマン顕微鏡を用いて評価した。

#### 4. 研究成果

##### 【光捕捉ポテンシャル解析を用いた中赤外光圧のアップコンバージョン計測】

図3は、中赤外光圧を捕捉ポテンシャル解析した結果を示している。画像処理から、粒子のX軸方向の位置ゆらぎをヒストグラムでプロットした。この位置の確率密度関数から、捕捉ポテンシャルを求め、調和振動子でフィッティングすることでマグニチュードとバネ定数を計算した。図3では、赤外レーザーのON/OFFで実験を3回繰り返した。赤外線レーザーをオンにすると、ポテンシャル井戸が一貫して右にシフトすることが観察された。シフト距離とバネ定数から中赤外光圧を計算し、フェムトニュートンの範囲で作用していることを明らかにした。これは、中赤外光圧を測定した初めての成果である。また、エネルギーではなく運動量という物理量で測定することで、これまで数多く研究開発されてきたSiフォトダイオードを使った光計測技術を活用する、従来にない独創的な着眼点を有する成果である。つまり、中赤外の光応答を、光圧を通じて可視域でアップコンバージョン計測できたと結論付けることができる。この成果は、光の運動量を計測に用いる強みを示したものである。

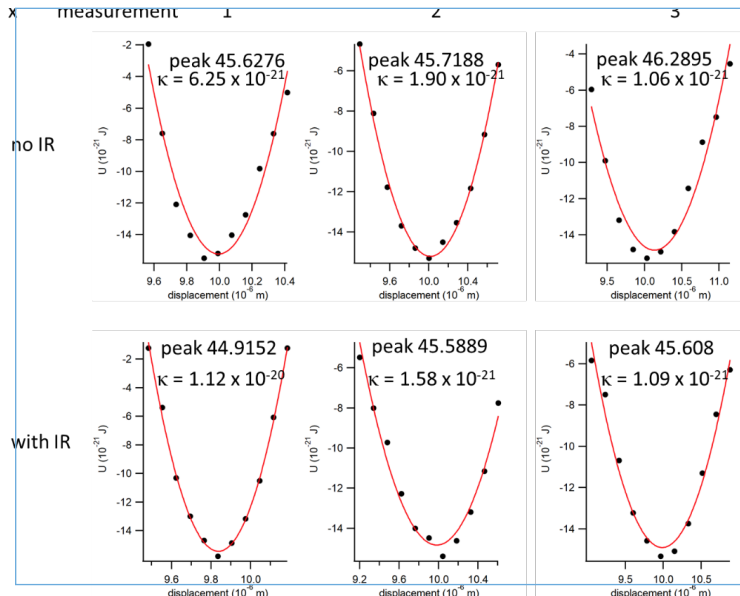


Fig. 3 Potential analysis of mid-infrared optical force on a particle.

##### 【グラフェンナノリッジ構造による伝搬プラズモンの励起と制御】

図4に計算モデルを示した。図5でのシミュレーション結果から、ナノリッジに光照射することでプラズモンが励起できることを見出した。また、非常に興味深いことに、物理的なナノリッジのサイズとプラズモン波長の関係によって、ナノリッジによって励起されたプラズモンが平坦部に伝搬していくか、もしくは、ナノリッジ上に定在するかを制御可能であることが分かった。これについて、プラズモンがナノリッジの全ての点で励起され、発生したプラズモンがリッジ曲線に沿って全て足し合わせられると仮定して解析モデルを立てた。このモデルでシミュレーション結果をほぼ完璧に説明できることが分かり、プラズモン伝搬を高度にかつ高速に予測することを実現した。

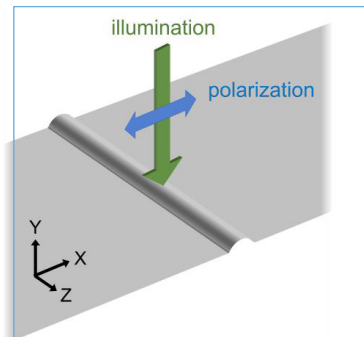


Fig. 4 Simulation configuration.

また、導出した解析モデルを使うことによって、ダブルナノリッジが、プラズモンの伝搬方向によって異なる干渉を形成し、一方向にプラズモンを伝搬できることを見出した。さらにこの条件は入射波長によって変化し、ダブルナノリッジがカラーソーターとして機能

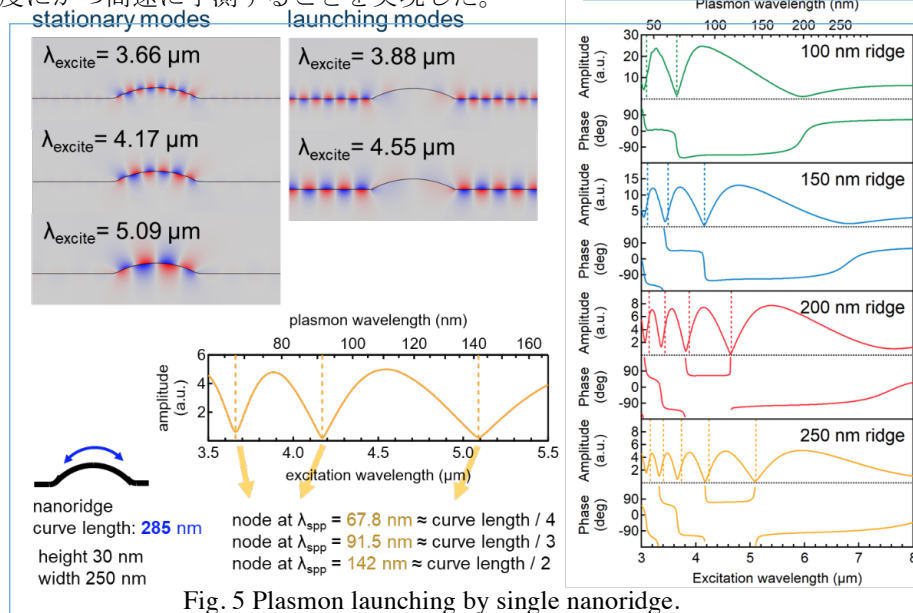


Fig. 5 Plasmon launching by single nanoridge.

することを示した。この方法は、従来法のように異種物質を導入する必要がないため、導入に伴う欠陥の発生がなく、系もサンプルにできるため応用の幅が広がると期待される。

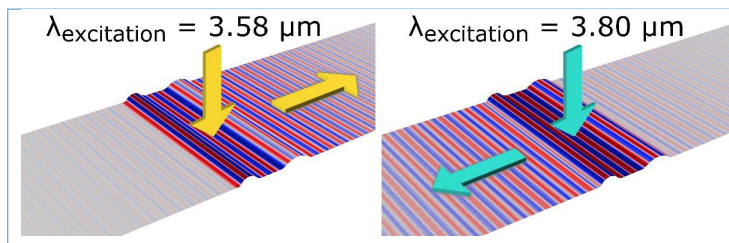


Fig. 6 Unidirectional graphene plasmon launching by nanoridge. This figure also show the wavelength-sorting capability.

### 【グラフェンナノリッジ構造による伝搬プラズモンの励起と制御】

ラマン分光法でグラフェンを調べる中で、当初の目的とは異なるが非常に興味深い成果を得ることができた。図6は、ツイストスタック二層グラフェンのラマンスペクトルの結果を示している。右円偏光と左円偏光の入射光をグラフェンに照射してラマン信号を測定した。コンピュータを使用して電気光変調器に信号を送って円偏光を切り替え、常にレーザーの焦点を維持し、非常に長い時間（24時間以上）繰り返しラマン信号を測定した。1500  $\text{cm}^{-1}$ 以下のバンドの大部分は、サンプル調製プロセスからの残留ポリマーからのシグナルである。スペクトルは、1580  $\text{cm}^{-1}$ に典型的なグラフェンGバンド、2637  $\text{cm}^{-1}$ に典型的なG'バンド、1765  $\text{cm}^{-1}$ にツイストスタックグラフェン固有のバンドを示している。左右円偏光の光励起によって得られたラマンスペクトルを減算した結果、1765  $\text{cm}^{-1}$ のバンドがキラル活性であり、右回りの円偏光励起で強くなることが明らかになった。G'バンドも分裂を示しており、このバンドのFWHMはキラル活性であることを示している。これは、ツイストスタックグラフェンでラマンキラル活性が測定された初めての例である。ラマンキラル活性の信号は非常に弱いことから、これまでバルク測定でのみ観察されてきた。一方、本研究はわずか原子二層からなるグラフェンにおいて観察されることを示した。ラマンキラル活性は、タンパク質分子などの構造を調べる有力な方法として非常に注目されてきたが、信号が弱いため実用化が難しかった。しかし、本研究で開発した手法を用いることで、単一分子からのラマンキラル活性の測定ができる可能性を示すことができた。

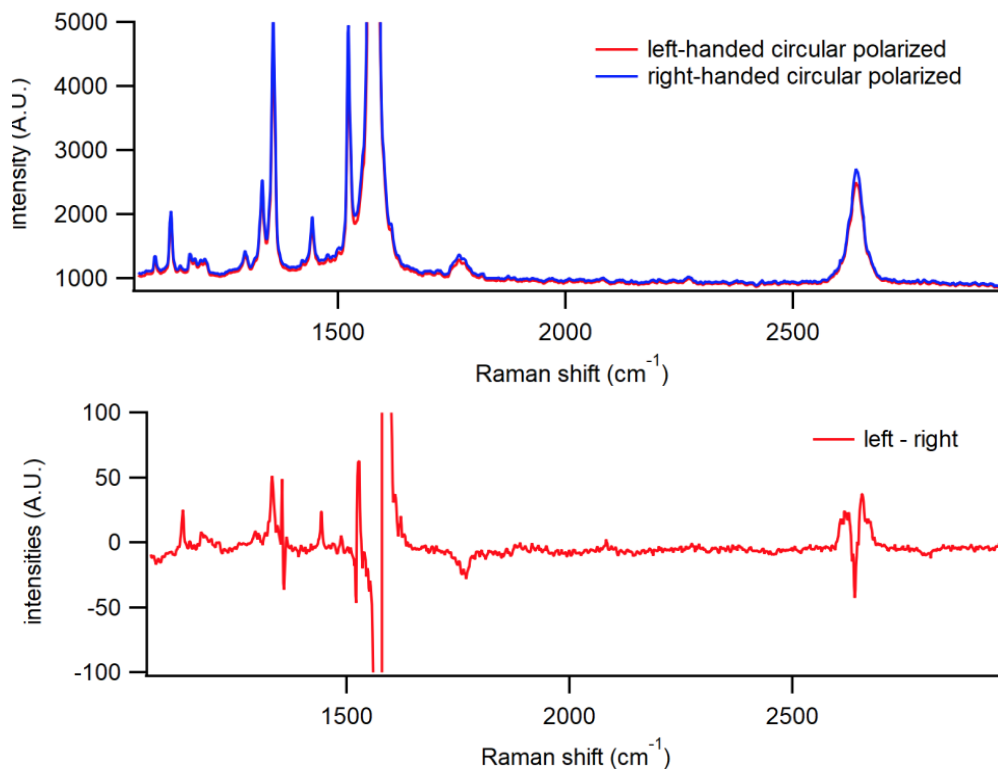


Fig. 6 Raman signal by left-handed, right-handed circular polarized excitation light, and the subtraction of the two.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kazutaka Akiyoshi, Yoshito Y. Tanaka, Takuya Ishida, Tsutomu Shimura, and Tetsu Tatsuma	4. 巻 1
2. 論文標題 Plasmonic-Diffractive Hybrid Sensors Based on a Gold Nanoprism Array	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 5994-5999
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1021/acsanm.8b01829	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Hirayama, R. Fujimura, S. Umegaki, Y. Y. Tanaka and T. Shimura	4. 巻 6
2. 論文標題 Theoretical study of a surface collinear holographic memory	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Photonics	6. 最初と最後の頁 70
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.3390/photonics6020070	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Itsuo Hanasaki, Takahiro Nemoto, and Yoshito Y. Tanaka	4. 巻 99
2. 論文標題 Soft trapping lasts longer: Dwell time of a Brownian particle varied by potential shape	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review E	6. 最初と最後の頁 22119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1103/PhysRevE.99.022119	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ryoma Fukuhara, Yoshito Y. Tanaka, and Tsutomu Shimura	4. 巻 100
2. 論文標題 Transverse optical torque induced by localized surface plasmons	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 23827
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1103/PhysRevA.100.023827	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 J. Liu, L. ZHANG, A. Wu, Y. Y. Tanaka, M. SHIGAKI, T. Shimura, X. Lin, and X. Tan	4. 巻 28
2. 論文標題 High noise margin decoding of holographic data page based on compressed sensing	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Optics Express	6. 最初と最後の頁 7139-7151
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1364/OE.386953	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Anan Wu, Yoshito Y. Tanaka, and Tsutomu Shimura	4. 巻 28
2. 論文標題 Plasmon-hybridization-induced optical torque between twisted metal nanorods	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Optics Express	6. 最初と最後の頁 2398-2410
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1364/OE.382671	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計19件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 田中嘉人
2. 発表標題 局在プラズモン制御による超解像光マニピュレーション
3. 学会等名 第15回プラズモニク化学シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中嘉人
2. 発表標題 プラズモニクナノ構造による超解像光マニピュレーション
3. 学会等名 第6回フォトニクスのための材料研究会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中嘉人
2. 発表標題 局在プラズモン制御による超解像光マニピュレーション
3. 学会等名 第153回微小光学研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshito Tanaka
2. 発表標題 Plasmonic linear nanomotor with directional control of scattered light
3. 学会等名 The International Symposium on Plasmonics and Nano-photonics (iSPN2019)（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中嘉人
2. 発表標題 プラズモニック光波制御デバイスとナノモーター応用
3. 学会等名 レーザー学会第40回年次大会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 木村友哉、田中嘉人、志村努
2. 発表標題 単一プラズモニックナノ構造体によるベクトルビームSHG発生
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 紫垣政信, 田中嘉人、志村努
2. 発表標題 室温大気中におけるカシミール力計測システムの開発
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 坂間 俊亮、田中嘉人、志村努
2. 発表標題 単一ナノ粒子に働く捕捉ポテンシャル制御法の開発
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福原 竜馬、田中嘉人、志村努
2. 発表標題 マイクロマシンを用いた金ナノロッドに働く光トルクの計測
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 元 志喜、田中嘉人、志村努
2. 発表標題 局所環境変化に応じて光圧特性が変化するプラズモニクナノ構造設計
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 田中嘉人、志村努
2. 発表標題 プラズモニクナノモーターによる光駆動アクチュエータ
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 木村友哉、田中嘉人、志村努
2. 発表標題 プラズモニクナノ構造から生じるSHGの位相・放射パターン制御
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 福原 竜馬、田中嘉人、志村努
2. 発表標題 ナノ構造に働く光圧の精密測定に向けた光補足ポテンシャルデザイン
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 紫垣政信、田中嘉人、志村努
2. 発表標題 ピコニュートン力の計測に向けたMEMS用レーザー変位計の開発(2)
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 木村友哉、田中嘉人、志村努
2. 発表標題 金属ナノ構造による第二高調波の一方放射制御と非線形光圧への展開
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福原 竜馬、田中嘉人、志村努
2. 発表標題 ナノ粒子に働く光圧の精密測定に向けた光駆動マイクロマシンの開発
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 紫垣政信、田中嘉人、志村努
2. 発表標題 微小構造間に働く極微弱力計測システムの開発
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 坂間 俊亮、田中嘉人、志村努
2. 発表標題 ナノ粒子に働く光圧の精密測定に向けた捕捉ポテンシャル制御法の開発
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Anan Wu, Yoshito Tanaka, Tsutomu Shimura
2. 発表標題 Optical Spin-transfer Torque Calculated in Relation with Optical Chiralit
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考