

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 14 日現在

機関番号：14101

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21760037

研究課題名（和文）有機機能プラズモニック・メタマテリアルの創製

研究課題名（英文） Development of plasmonic metamaterials utilizing organic functional materials

研究代表者

松井 龍之介（MATSUI TATSUNOSUKE）

三重大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80452225

研究成果の概要（和文）：

導電性高分子ポリピロールならびに有機電荷移動錯体によるテラヘルツ素子の検討を行った。様々ドーピングレベルを調整した試料のテラヘルツ時間領域分光測定を行い、そのキャリアダイナミクスが Localization modified Drude model により一致を見せることを明らかとした。MEH-PPV/TNF についてテラヘルツ電磁波放射実験を試みたが、放射の確認には至らなかった。DBTTF-TCNQ については、フェムト秒レーザーを励起光源とした光照射下において印加電圧に比例した電流変調を確認することができた。

研究成果の概要（英文）：

Conducting polymer polypyrrole and charge-transfer (CT) complex has been investigated as a candidate materials for the development of terahertz (THz) devices. From the THz time-domain spectroscopy (THz-TDS), we have verified that carrier dynamics of dedoped polypyrrole agrees well with localization modified Drude model. Microstripe line for the THz radiation was made on MEH-PPV/TNF film and THz radiation characteristics were tested using THz-TDS system, however, no signal was detected. DBTTF-TCNQ CT transfer crystal show modulation of photocurrent proportional to the applied voltage under illumination with fs lasers.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2010 年度	500,000	150,000	650,000
2011 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：電子材料工学

科研費の分科・細目： 応用物理学・工学基礎・応用光学・量子光工学

キーワード：光物性、テラヘルツ材料・素子、プラズモニクス、メタマテリアル、導電性高分子、電荷移動錯体

1. 研究開始当初の背景

プラズモニック・メタマテリアルは、理想的には任意の光学応答（誘電率、透磁率など）を示す光学材料の創製を可能とする概念、技術であるとして、近年国内外において活発に

研究がなされている。一方で、永らく未踏周波数領域として研究が遅れていた周波数領域であるテラヘルツの科学・技術に関する研究も活発である。研究代表者はこれまで科学研究費補助金（若手（スタートアップ））の

補助のもと、導電性高分子によるテラヘルツ・メタマテリアルに関する研究に従事してきており、高ドーピング数 100 S/cm 程度の導電率を示す導電性高分子ポリピロールがテラヘルツ周波数領域においては金属的にふるまう一方で、数 10 S/cm 程度まで脱ドーピングした試料においては誘電体的にふるまうことを明らかとしてきた。本研究はこれまでの研究をさらに発展させることを目的に開始したものである。

2. 研究の目的

テラヘルツ周波数帯における光学素子に関しては、可視・近赤外のそれらと比較して十分に開発されているとは言い難い。本研究では、導電性高分子や電荷移動錯体などの有機機能性材料を用い、プラズモニック・メタマテリアルの概念により新規なテラヘルツ帯での光学材料・素子を開発することを目的として研究を実施した。

また、当初予定にはなかったが、文部科学省の教育研究高度化事業費により Q スイッチ Nd:YAG レーザーが導入されたのを受け、非線形光学効果によるテラヘルツ電磁波発生・検出光学系の構築にも取り組んだ。

3. 研究の方法

(1) 試料の作製

① ポリピロール薄膜は、電界重合法により得た。特に数 100 S/cm 程度の高い導電率の試料を得るために -40°C の低温にて行った。

② ドナー型導電性高分子 MEH-PPV とアクセプター型分子 TNF による電荷移動錯体は混合比を様々変化させ調整した。薄膜はドロップキャスト法により製膜した。マイクロストリップライン電極はスーパーインクジェット法により描画した。

③ ドナー型分子 DBTTF とアクセプター型分子 TCNQ による電荷移動錯体結晶の育成は、昇華法、除冷法、蒸発法を組み合わせで行った。試料の昇華精製のために、間仕切りを施した石英管による昇華精製装置 (図

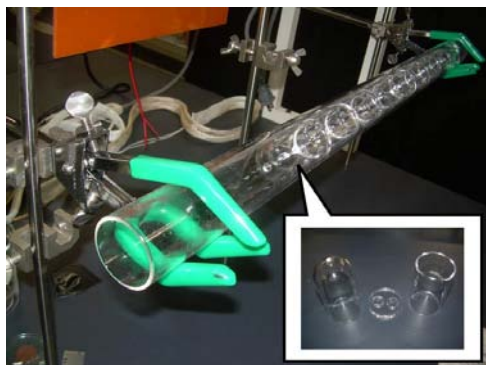


図 1: 石英管による有機半導体昇華精製装置 (挿入図: 間仕切りのための部品)

1) を作製した。

(2) テラヘルツ時間領域分光解析

テラヘルツ時間領域分光解析は、大阪大学レーザーエネルギー学研究所、福井大学遠赤外領域開発研究センター、谷研究室のご協力を得て行った。

(3) 光パラメトリック発振光学系の構築

ナノ秒パルス Q-スイッチ Nd:YAG レーザーを光源に、KTP 結晶による光パラメトリック発振光学系の構築を行った。KTP 結晶の角度位相整合によりシグナル・アイドラー出力光の波長が調整可能な系とした。ポンプ光の波長は Nd:YAG レーザーの第二高調波である 532nm とし、シグナル・アイドラー光の波長はそれぞれ 1064nm 付近で調整可能となるように KTP 結晶のカット角を選択した。

4. 研究成果

(1) 脱ドーピング導電性高分子ポリピロールのテラヘルツ分光測定

脱ドーピングにより様々ドーピングレベルを調整した試料のテラヘルツ時間領域分光測定を行い、そのキャリアダイナミクスが Localization modified Drude model と良い一致を見せることを明らかとした。

(2) MEH-PPV/TNF 電荷移動錯体によるテラヘルツ電磁波発生・検出素子

混合比を様々変化させた MEH-PPV/TNF 薄膜の吸収スペクトルを評価し、チタンサファイアレーザーによる励起に適した波長 800nm において最も高い吸収を示す混合比を見出した。テラヘルツ電磁波放射のためのマイクロストリップライン電極を施した素子 (図 2) を作製し、時間領域分光光学系によるテラヘルツ電磁波放射実験を試みたが、テラヘルツ電磁波の放射の確認には至らなかった。光学顕微鏡下での観察からは高分子

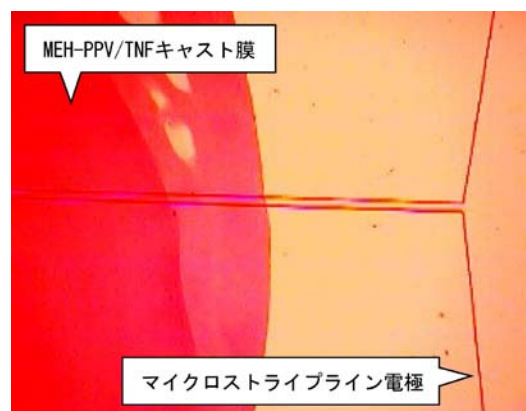


図 2: MEH-PPV/TNF 光伝導スイッチの光学顕微鏡像

と低分子の相分離が見取れ、薄膜の不均質性が放射の得られなかった一因であると考えられる。製膜プロセスの改善により均一な薄膜が得られれば、テラヘルツ電磁波発生・検出素子へと応用できる可能性があるものとする。

(3) DBTTF/TCNQ 電荷移動錯体結晶によるテラヘルツ電磁波発生・検出素子

共昇華法、除冷法、蒸発法を組み合わせ、図3のようなDBTTF-TCNQ電荷移動錯体の針状多結晶を得た。

フェムト秒モード同期チタンサファイアレーザーならびにフェムト秒ファイバーレーザーを励起光源とした照射下における電流-電圧特性測定において、両励起条件下ともに印加電圧に比例した電流変調を確認した(図4)。これは、光伝導アンテナの光伝導部への応用の可能性を示唆する結果と言える。

テラヘルツ電磁波放射のためのマイクロストリップライン電極を施した素子を作製し、フェムト秒モード同期チタンサファイアレーザーを励起光源とした時間領域分光光学系によるテラヘルツ電磁波放射実験を試みたが、テラヘルツ電磁波の放射の確認には至らなかった。これは、作製した結晶のドメインサイズが比較的大きく生成光キャリアの寿命が所望のpsオーダーではなく比較的

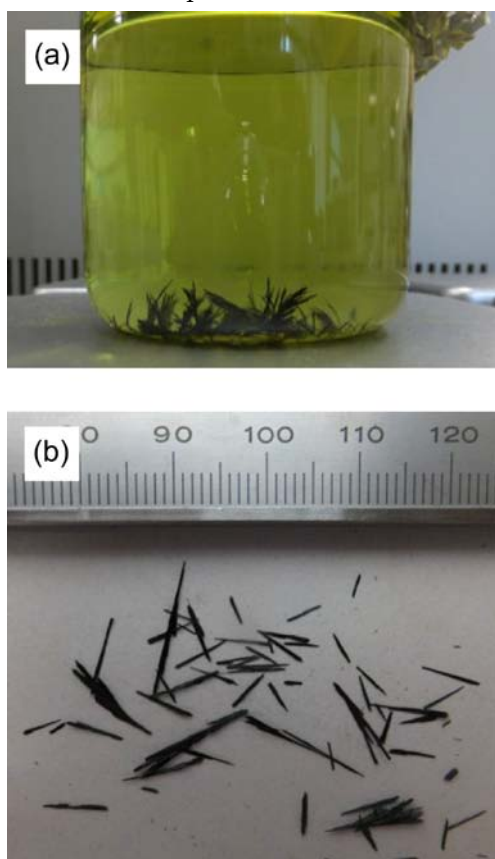


図3：DBTTF/TCNQ電荷移動錯体結晶

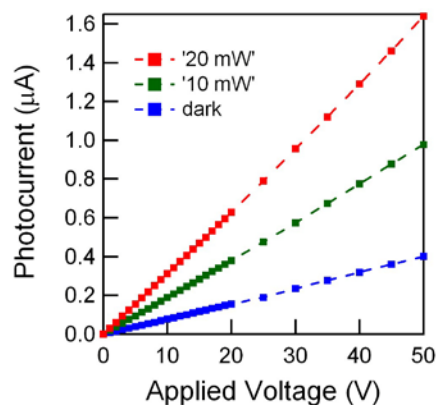


図4：DBTTF/TCNQの光照射時電流電圧特性

長かったためと考えられ、結晶育成条件の最適化によりドメインサイズのより小さな多結晶が得られれば、テラヘルツ電磁波発生素子へと応用可能であると考えられる。

(4) 非線形光学効果によるテラヘルツ電磁波発生・検出光学系の構築

QスイッチNd:YAGレーザーを励起光源としたKTP結晶による光パラメトリック発振(OPO)光学系の構築に取り組み、図5のような波長可変な近赤外2波長を出力するOPO光学系の構築に成功している。今後、有機非線形光学結晶DASTによるテラヘルツ電磁波発生・検出光学系の構築に取り組む予定である。

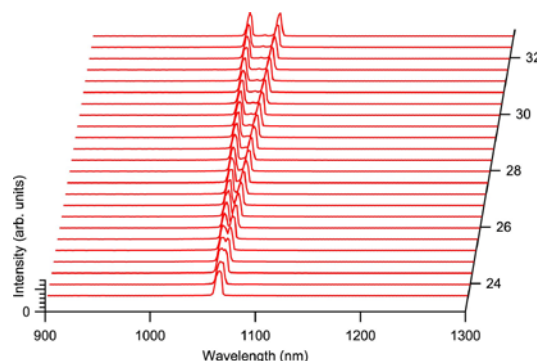


図5：KTP-OPO出力スペクトルのKTP角依存性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

① 大槻祐也, 松井龍之介, 須藤良太, 高野

恵介, 古屋岳, 山本晃司, 谷正彦, 萩行正憲、「高ドーブ導電性高分子ポリピロールのテラヘルツ時間領域分光解析 —ドーピングレベル依存性—」、電子情報通信学会技術研究報告、査読無、109(468), pp.11-14, 2010

〔学会発表〕(計3件)

- ① Y. Otuki, T. Matsui, R. Sudo, K. Takano, T. Furuya, K. Yamamoto, M. Tani and M. Hangyo, “Terahertz Time-Domain Spectroscopy of Highly-Doped Conducting Polymer Polypyrrole”, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, ICSM 2010, July 4-9, 2010, Kyoto, Japan.
- ② 大槻祐也, 松井龍之介, 須藤良太, 高野恵介, 古屋岳, 山本晃司, 谷正彦, 萩行正憲、「高ドーブ導電性高分子ポリピロールのテラヘルツ時間領域分光法による解析」、2010年(平成22年)春季第57回応用物理学関係連合講演会、平成22年3月18日、東海大学湘南キャンパス
- ③ 大槻祐也, 松井龍之介, 須藤良太, 高野恵介, 古屋岳, 山本晃司, 谷正彦, 萩行正憲、「高ドーブ導電性高分子ポリピロールのテラヘルツ時間領域分光解析 —ドーピングレベル依存性—」、電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会、平成22年3月15日、東北大学多元物質科学研究所

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松井 龍之介 (MATSUI TATSUNOSUKE)
三重大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：80452225