

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 6 月 1 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656015

研究課題名（和文） 単一メタ分子による光整流ダイオード

研究課題名（英文） Optical rectification diode of single meta-molecule

研究代表者

梶川浩太郎 (KAJIKAWA KOTARO)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授

研究者番号：10214305

研究成果の概要（和文）：

金ナノ粒子を用いたメタ分子を作成し、光整流素子（ダイオード）の実現をめざした。非線形光学効果の一種である光整流を用いることにより、これまで存在しなかった光電場を直接検波する素子を実現することができる。まず、多数のメタ分子構造で光整流ダイオードを実現することに成功した。次に、実験から得られた非線形感受率をもとに、単一のメタ分子構造でも、電極を工夫することで光整流ダイオードの実現が可能であることを示された。

研究成果の概要（英文）：

Optical rectification diode (OR) devices based on metamolecules of gold nanoparticles were investigated. This novel device rectifies optical electric fields directly. We fabricated the OR devices with a number of metamolecules, and successfully observed the OR signal. With the parameters obtained in these experiments, we theoretically evaluated the OR signals from a single metamolecule using various electrode in different shapes, and found that the signal can be detected over the noise level, if we use a pair of cylindrical electrodes with an appropriate size.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	0	1,300,000
2011年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	510,000	3,510,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用工学・量子光工学

キーワード：表面プラズモン、メタマテリアル、非線形光学、ナノ微粒子

1. 研究開始当初の背景

近年、メタマテリアルに注目が集まり多くの研究者により研究が行われている。これは、負屈折やクローキング、超解像など、他の物質ではみられない特異な光学的性質が実現できるためである。メタマテリアルは、個々の小さい構成ユニット1つ1つが光学機能

を持ち、光学応答の点では有機分子に類似していると考えられる。有機分子では、個々の分子が光学的、電子的機能を持ち、1つの分子でも光学的機能を示すためである。ここでは、一つ一つのユニットを「メタ分子」と呼ぶことにする。

構造を設計することにより、通常の物質が

持たないような大きな非線形分極率を持つ構造も実現できる。また、能動素子として光のダイオードやトランジスタを作ることにも可能である。このように、メタ分子は既存の光学材料の種類を劇的に広げるものである。

既存の光検出器には、フォトダイオード、光電子増倍管、目などがあるが、いずれも光子のエネルギーを検出する素子である。一方、ラジオ波の検出にはダイオードが用いられる。ダイオードは電磁波を検波してエネルギーを取り出し、画像や音として出力できるようにしている。ラジオ波も光と同じ電磁波の一種であるが、光とは検出の方法が異なる。これは、光では周波数が高いためにラジオ波のように電界や電流を直接検波する素子が存在しなかったためである。

本研究では、これまで世の中に存在しなかった光電場を直接検波するダイオードの作製に挑む。これが実現できれば、たとえば広帯域の光検出器を実現することができる。光子のエネルギーを検出する既存の検出器は、カットオフ周波数が存在する。たとえば、フォトダイオードではバンドギャップよりも小さいエネルギーの光を捉えることはできない。

一方、光整流ダイオードでは、原理的にはあらゆる波長の光に対して応答する。これは、電磁波の電場を直接検波することを原理とした素子であるためである。量子論的な動作の古い（既存の）光検出器に対して、今回提案の新しい検出器は古典論を動作原理としている。このような検出器の実現はこれまで報告されておらず、新しい素子の動作原理として斬新なものである。

2. 研究の目的

本研究では、「メタ分子」を使った、光電場を直接整流するダイオード（以下光整流ダイオードと呼ぶ）を作製することを目的とする。光整流ダイオードは2次の非線形光学効果の一種である光整流効果を動作原理としている。光整流効果は、2次の非線形分極中に直流成分が発生する現象である。SHGやポッケルス効果と異なり、光整流効果はこれまで研究がほとんど行われてこなかった。しかし、近年になり、テラヘルツ波の発生のためにフェムト秒レーザー光の光整流が利用されるようになってきた。本研究では、光整流により、光電磁波から直接電流に変換する素子を作製し、変調された光を検波して電流や信号を取り出すことを目的とする。

3. 研究の方法

研究では、メタ分子の設計、作製、動作確認を通して行う。これを実現するために、以下の研究項目を遂行する。

(1) メタ分子アレイの整流作用の観測

- (2) 単一金微粒子を使った光整流ダイオードの作製と整流の観測
- (3) 光整流ダイオードの設計指針の検討

4. 研究成果

(1) メタ分子アレイの整流作用の観測

図1に示すような試料を作成し、金表面上に固定化された金ナノ粒子における光整流の確認を行なった。試料の作成方法は以下の通りである。表面をアミノウンデカンチオールで被覆した金基板の上に金ナノ粒子（直径15nm～100nm）を固定化した。金の膜厚は50nmである。微粒子のサイズや微粒子と金属表面との距離、金属の種類などを検討して、今回の目的には直径40-50nmの微粒子が最適であることを導いた。これは、微粒子による散乱効果が小さいことと得られる信号の強さの2点から最適値を導いたものである。基板表面からスペーサーを用いて10ミクロン程度のギャップをおいて上部電極を配置した。全反射減衰法を用いた表面プラズモン共鳴励起法により、微粒子中で起こる光整流効果の増強を行い、光整流の結果生じた静的な分極によって上部電極に誘起される電荷によるポテンシャルの検出を行った。その結果、図2に示すように表面プラズモン共鳴時に光整流に起因する電荷が上部電極に誘起され、その電荷量を電圧として読み取った。その結果、金表面上に固定化された金ナノ粒子が40pm/Vの非線形感受率を持つことがわかった。同じ試料に対する電気光学効果による非線形感受率の測定では13pm/Vが見積もられている。同じ起源による効果の場合には、両者は同じ値をとることが理論的に予測されているが、今回は3倍ほど異なる値が得られた。これらの違いを非線形光学効果の起源の違いとして考察し、静的な電場による金ナノ粒子の変位およびアミノウンデカンチオールの配向変化の2つの可能性があることがわかった。これらの結果から、メタ分子による光整流ダイオード実現の可能性を確認することができた。

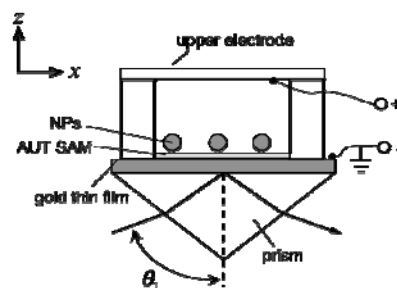


図1 用いた試料 金ナノ粒子は直径50nmのものを用いた。

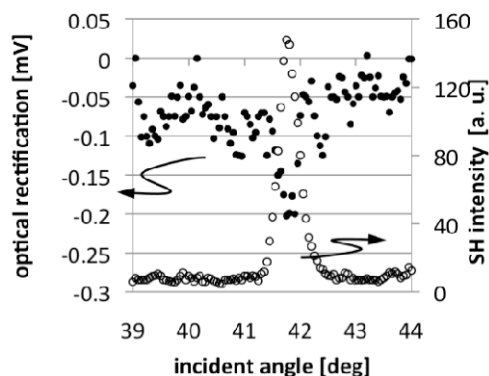


図2 光第2高調波強度(SH 強度：○)の入射角依存性と得られた光整流信号(●)

(2) 単一金微粒子を使った光整流ダイオードの作製と整流作用の観測

(1)の検討をもとに、図3に示すようなメタ分子を用いた光整流ダイオードの試作を行った。ガラス基板上に幅 $60\mu\text{m}$ 長さ $2000\mu\text{m}$ 、厚さ $0.3\mu\text{m}$ の金薄膜を真空蒸着した。収束イオンビームを用いて幅 $20\mu\text{m}$ のギャップができるように金薄膜を切断して電極として用いることができるようにした。こゝへ、アミノウンデカンチオール自己組織化単分子膜を堆積し、その後、直径 100nm および 250nm の金ナノ粒子を堆積した。電極全体に金ナノ粒子が堆積されるが、光整流ダイオードとして動作するのは、厚さ $0.3\mu\text{m}$ の切断面(電極側面)に結合した粒子のみである。走査型電子顕微鏡像より 250nm の場合には、幅 $20\mu\text{m} \times$ 高さ $0.3\mu\text{m}$ の電極側面に約 10 個の金ナノ粒子が結合していることがわかった。図4に示す光学系を用いて波長 1064nm 、繰り返し周波数 10Hz の Nd:YAG レーザー(スポットサイズ直径 $20\mu\text{m}$ 、強度が 0.1mW) を入射光として光整流効果の測定を行った。その結果、得られた信号はノイズレベル (0.1mV) より小さく、直径 100nm および 250nm のいずれの金微粒子を用いた場合も光整流効果を観測することはできなかった。

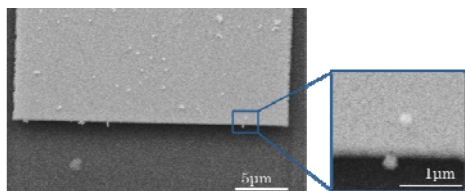


図3 少数の粒子で構成されるメタ分子ダイオードの走査型電子顕微鏡像

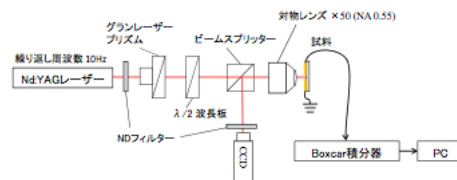


図4 測定に用いた光学系

(3) 光整流ダイオードの設計指針の検討

当初の計算で求められた信号強度が得られない理由について検討をおこなった。この計算では、電極間の静電容量の見積もりにおいて、電極面積を電極側面の面積を用いて計算を行っていた。しかしながら、有限サイズの電極では、側面以外の電極面の寄与も考慮しなければならないことがわかり、これを取り入れると、この実験で作製した電極では、発生する信号がノイズレベル以下になってしまうことがわかった。

そこで、側面からの寄与を小さくするため、図5に示すような双球構造の電極を用いた場合における静電容量を計算した。直径は 500nm 、双球間の距離は 300nm としたとき、静電容量は、 $C=9.2 \times 10^{-17}\text{F}$ となった。得られた非線形感受率から、この場合に得られる信号電圧は、ナノ粒子1つあたり 0.27mV と見積もられた。この値は、ノイズレベル 0.1mV より大きく、それを観測することは可能である。

しかし、実際には双球構造では電圧を取り出すことはできないので、現実的に信号が取り出せる構造として、図6に示すような円筒状の金属ナノワイヤー電極を用いた場合について計算をおこなった。ナノワイヤーの半径は $r=5\text{nm}$ 、長さを $l=10\mu\text{m}$ とし、ナノワイヤー間のギャップは $D=2\mu\text{m}$ とした。その結果、ギャップが広い分だけ、双球構造より誘起される電荷量は少なくなるが、静電容量を小さくすることができる。Cは $7.8 \times 10^{-17}\text{F}$ となり、この場合の信号電圧はナノ粒子1つあたり 0.15mV と見積もられた。この値は、ノイズレベル 0.1mV より大きく、光整流効果を観測することは可能であることがわかった。このサイズの素子は、現在の微細加工技術で作成が可能であり、単一金ナノ粒子の光整流ダイオードの実現性を示すことができたと考えられる。

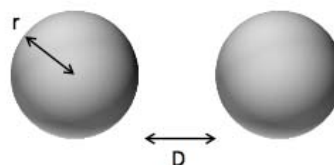


図5 双球構造の電極

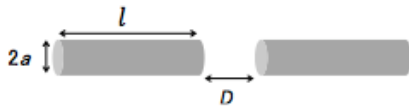


図6 ナノワイヤーを用いた電極

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計9件)

1. Oki Kuraishi, Daisuke Tanaka, Masayuki Shimojo and Kotaro Kajikawa, "Optical and Electrical Kerr Effects in Polydiacetylene Nanoparticle Submonolayer Probed by Surface Plasmon Resonance Spectroscopy", J. Phys. D: Applied Physics, 45, 235105 (5pages) (2012).
2. Yusuke Nagai, Tatsuya Yamaguchi and Kotaro Kajikawa, "Angular-Resolved Polarized Surface Enhanced Raman Spectroscopy", J. Phys. Chem. C, 116 9716-9723 (2012).
3. Daisuke Tanaka, Oki Kuraishi, Koji Ozaki, Kotaro Kajikawa, "Electrooptic Properties of Submonolayer Polydiacetylene Nanoparticle Film Probed by Surface Plasmon Resonance Spectroscopy", Jpn. J. Appl. Phys., 51, 032601 (5pages) (2012).
4. Gopakumar Ramakrishnan, Nishant Kumar, Paul C. M. Planken, Daisuke Tanaka, and Kotaro Kajikawa, "Surface plasmon-enhanced terahertz emission from a hemicyanine self-assembled monolayer, Optics Express, 20, 4067-4073 (2012).
5. 梶川浩太郎 「表面プラズモンと表面技術」 表面技術, 62(6), 280-284(2011).
6. D. Tanaka, H. Karube, M. Shimojo and K. Kajikawa, "Micropatterning of polydiacetylene nanoparticle monolayer based on ultraviolet or electron beam polymerization", Appl. Phys. Express, 4, 121604 (3pages) (2011).
7. D. Tanaka, Y. Yamaguchi, G. Gupta, H. Okawa, K. Hashimoto and K. Kajikawa, "Second harmonic generation from hemicyanine self-assembled monolayer on near-hemispherical gold nanoparticles", J. Phys. D: Applied Physics, 44, 425301

(7pages) (2011).

8. T. Yamaguchi, H. Okawa, K. Hashimoto, M. Shimojo and K. Kajikawa, "Phase of the electric field localized at surface-immobilized gold nanospheres determined by second-harmonic interferometry", Phys. Rev. B, 83(8), 085425 (7pages) (2011).

9. Y. Uchiho, M. Shimojo and K. Kajikawa, "Electro-optics effect and optical rectification in gold nanoparticles immobilized above a gold surface", J. Phys. D: Applied Physics, 43, 495101 (4pages) (2010).

〔学会発表〕(計15件)

1. 山口達矢, 梶川浩太郎 「異なる局在プラズモン共鳴状態を持つ金ナノ粒子の2光子励起発光」、2012年第59回春季応用物理学会(早稲田大学)、2012.3.15~18 16P-GP1-16
2. 田中大輔, 梶川浩太郎 「表面プラズモン共鳴を利用したPDAナノ粒子のポッケルス効果」、2012年第59回春季応用物理学会(早稲田大学)、2012.3.15~18 16P-GP1-12
3. 梶川浩太郎 「表面プラズモンのバイオセンシング分野への応用」、第1回電子光技術シンポジウム「電子光技術が拓く未来の可能性」-安全・安心で接続的な社会の実現に向けて- (産業技術総合研究所臨海副都心センター・東京)、2012.2.22 (招待講演)
4. 田中大輔, 梶川浩太郎 「PDAコアAuシェル構造のプラズモン共鳴特性(Plasmon resonance property of PDA core Au shell structure)」, 第9回プラズモニクスシンポジウム(九州大学・福岡)、2012.1.23~24
5. 梶川浩太郎 「表面プラズモンのライフ分野への応用」、研究会「グリーン&ライフイノベーションに向けた次世代ナノ材料・デバイス」(産業技術総合研究所臨海副都心センター・東京)、2012.1.16 (招待講演)
6. 長井悠佑, 山口達也, 梶川浩太郎 「表面増強偏光ラマンスペクトルによる金ナノ粒子への分子吸着構造の評価」、第58回応用物理学関連連合講演会(神奈川工科大学)、25 p-BH-12、2011.3.24~3.27
7. 梶川浩太郎 「表面プラズモンバイオセンシング」、2011年電子情報通信学会 総合大

会（東京都市大学）、CI-1-8、2011.3.14～17
（依頼講演）

8 梶川浩太郎 「表面プラズモンを使った輻射増強」、研究会 有機発光デバイスの発光の増強方法を開拓するⅡ（京都工芸繊維大学）、2011.3.7（招待講演）

9. 梶川浩太郎 「非線形プラズモニクス」、第 58 回応用物理学関連連合講演会（神奈川県工科大学）、24 p・BG-8、2011.3.24～3.27（招待講演）

10. 山口達矢、梶川浩太郎 「金ナノ粒子を使ったプラズモニック構造の温度依存性」、第 58 回応用物理学関連連合講演会（神奈川県工科大学）、25a・BH-3、2011.3.24～3.27

11. T. Yamaguchi and K. Kajikawa, “Two-Photon Photoluminescence image from single gold nanosphere above a gold substrate”, 2010 Materials Research Society Fall Meeting, Hynes Convention Center・Boston・Massachusetts・USA, M5. 30, 2010. 11. 30～12. 2.

12. 倉石央騎、田中大輔、下条雅幸、梶川浩太郎 「表面プラズモン共鳴を利用した PDA ナノ結晶の Kerr 効果の測定」、第 71 回応用物理学学会学術講演会（長崎大学）、14a・ZF-6、2010.9.14～17

13 山口達矢、梶川浩太郎 「金基板上の金ナノ微粒子構造からの 2 光子励起光発光イメージング」、第 71 回応用物理学学会学術講演会（長崎大学）、16p・NK-9、2010.9.14～17

14. 梶川浩太郎 「プラズモニクスに関する最近の話題」、プラズモニクス研究会（島津製作所東京支店イベントホール）、2010.5.26

15. 山口達矢、梶川浩太郎 「金ナノ微粒子表面に修飾する自己組織化単分子膜の被覆課程の調査」、プラズモニクス研究会（島津製作所東京支店イベントホール）、2010.5.26

〔図書〕（計 1 件）

1. 岡本隆之、梶川浩太郎 「プラズモニクス 基礎と応用」（2010. 講談社サイエンティフィック）pp. 128-131, pp. 151-268.

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：金属微粒子複合体及びその製造方法

発明者：梶川浩太郎、榎本靖、松村康史、新田龍三

権利者：国立大学法人東京工業大学・新日鐵化学株式会社

種類：特許

番号：2010-123225

出願年月日：2010 年 5 月 28 日

国内外の別：国内

〔その他〕

<http://www.opt.ip.titech.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

梶川 浩太郎 (KAJIKAWA KOTARO)

東京工業大学・大学院総合理工学研究所・教授

研究者番号：1 0 2 1 4 3 0 5

(2) 研究分担者

下条 雅幸 (SHIMOJO MASAYUKI)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：0 0 2 4 2 3 1 3

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

山口 達也 (TATSUYA YAMAGUCHI)

東京工業大学・大学院総合理工学研究所・博士課程 3 年

内保 裕一 (YUICHI UCHIHO)

東京工業大学・大学院総合理工学研究所・博士課程 2 年

田中大輔 (TANAKA DAISUKE)

東京工業大学・大学院総合理工学研究所・博士課程 2 年