## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 2 7 日現在

機関番号: 12701

研究種目: 挑戦的研究(萌芽)

研究期間: 2022~2023

課題番号: 22K18937

研究課題名(和文)光-分子結合場で実現する光の鼻P-Nose

研究課題名(英文) realization of P-Nose using photon-molecular coupling field

#### 研究代表者

西島 喜明 (Yoshiaki, Nishijima)

横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号:60581452

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文):本研究ではハイエントロピー合金という5種類以上の金属からなる新しいプラズモン が発生をできる材料を見出すことに成功した。さらに、光検出器では熱電素子を直列つ なぎにより多数配置した熱電堆構造を構築し、検出器感度が向上することを見出した。また、光源の開発を行った。従来の光源は大きな広がり角を有しており、検出器に効率の良い光導入が困難であった。特にレンズなどの 光学素子を使わずに光放射制御により集光させることが重要である。本研究ではメタレンズ構造をもとにした放射制御を行い、集光できることを見出した。以上の治験によりP-Noseを構築する要素技術を確立することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義 本研究により、高感度なガスセンサーが実現でき、医療や安心安全技術の確立に大いに貢献できる。

研究成果の概要(英文): In this research, we explored a new plasmonic material called a high-entropy alloy, which is made of five or more metals, and succeeded in finding a material that can generate stronger light. Furthermore, in the photodetector, we constructed a thermopile structure in which a large number of thermoelectric elements were connected in series, and found that the sensitivity of the detector was improved. We also developed a light source. Conventional light sources have a large divergence angle, making it difficult to efficiently introduce light to a detector. In particular, it is important to condense light by controlling light radiation without using optical elements such as lenses. In this study, we performed radiation control based on a metalens structure and found that light could be focused. Through the above clinical trials, we succeeded in establishing the elemental technology for constructing P-Nose.

研究分野: ナノフォトニクス

キーワード: メタ表面 放射制御 完全吸収

### 1.研究開始当初の背景

微量な無発光性分子を非修飾で直接高感度に検出することは、分析化学やセンサーの分野で挑戦的な課題であると同時に、我々の長年の夢である。特に環境中の微量な分子を検出する化学センサーは、モノのインターネット技術(IoT)で核となるセンサーネットワークで、強く要請される技術である。可視光の色素を使った蛍光は、単一分子レベルでの高感度検出が実現され、特にバイオテクノロジー分野で大きな成功を収めた。しかし、この世に存在する大多数の分子はそもそも無蛍光である場合が多く、例えば揮発性有機分子(VOC)など化学センサーで検出すべき分子も同様である。このように無蛍光分子の高感度な計測は様々な分野で極めて重要な未解決課題である。近年、飛躍的に進歩をしてきたプラズモン共鳴場を使い、表面増強ラマン散乱(SERS)で少数分子計測が実現された。しかし、SERSはアミノ基やピリジル基のように、SERS活性を示す特定の官能基しか検出できない。また、高出力レーザー、高感度冷却CCD、ノッチフィルターといった高価な設備・光学部品を必要とするため、高感度に加えて、小型・安価・低消費電力を要求されるIoTセンサーには適さない。これに対して表面増強赤外吸収(SEIRA)は全ての分子の赤外吸収を増強できる特色がある。我々は、精密に制御されたプラズモニクス材料を駆使し、SEIRAを利用したガスセンサーの構築を世界に先駆けて実現してきた研究背景を有する。

### 2.研究の目的

我々は、SEIRA を使うことで、ppm レベルのガス分子検出ができることを世界で初めて見出した。さらに、金属-誘電体-金属ナノ構造からなるメタ表面構造で、精密に設計された中赤外プラズモン場を用い、SEIRA 状態にある分子を加熱すると、可視光の蛍光分子に匹敵する量子効率で分子振動由来の放射が観測できることを見出した。この現象を活用すれば、単原子分子と二原子分子を除く、いかなる分子をも単一分子レベルに肉薄する超高感度に識別できる可能性があり、究極的には犬をはじめとした動物の嗅覚を凌駕する超高感度光分子センサー、「Photonic nose, P-Nose」が実現できる。P-Nose の実現を目指し、本研究では、分子熱放射に最適なプラズモン材料の探求と熱放射による微量物質検出に挑戦することを目的とした。

## 3.研究の方法

本研究では以下の点に注力して研究を行った。

- 1. 強い光電場増強効果と分子振動を結合させるメタ表面のトータルデザイン より少ない分子で効率の良い放射を実現するためには、メタ表面の電場増強効果を高めること が極めて重要である。そこで、時間領域差分法 (FDTD 法)による電磁界シミュレーションと半 導体微細加工技術で、電場増強と分子振動結合をモデリングし最適構造をトータルデザインする。
- 2. 放射制御指向性を実現するメタ表面のデザイン

高感度化には、メタ表面から出てくる放射光を効率よく検出器に取り込む必要がある。通常のメタ表面は光吸収の角度依存性が小さく、それに伴い放射角度も約60度以内と広い角度に対して放射する。レンズなどの光学部品による損失を低減させるため、検出器に向かって鋭い指向性を

有するメタ表面の設計が必要である。フェーズドアレイ型メタ表面で放射制御を実現させる。

3. 熱電堆による検出器の高感度化

赤外光を検出するためには、光吸収により発生した熱を電気に変換する熱電による検出が主流である。この時、発生する起電力は熱電対の組み合わせに依存する。これを直列に接続することにより、起電力を向上させることを目指した。

#### 4.研究成果

光吸収メタ表面において、通常の金 - 誘電体(シリカ等) 金ナノ構造体からなる MIM 型構造において、通常の光学特性として、光吸収と光散乱が同程度含まれることが電磁界計算によって明らかになった。この影響により、構造体を加熱しても 100%の放射が得られないことが分かった。高感度のセンサーを実現するためには放射効率を 100%近くまで向上させることが必須である。この傾向は金のみならず、銀や銅でも同じであることを明らかにした。そこで、本研究ではハイエントロピー合金という5種類以上の金属からなる新しいプラズモン材料を探求した。合金材料の誘電率を実験的に計測し、白金やパラジウムを導入することにより光散乱を抑制しつつ光放射を向上させることができ、より強い光発生をできる材料を見出すことに成功した。

この知見に基づいて、P-Nose で利用するための光検出器と光源の開発を行った。光検出器で は熱電素子を直列つなぎにより多数配置した熱電堆構造を構築し、検出器感度が向上すること を見出した。さらに外部回路でシグナルを増幅させることにより検出 S/N を向上させることに 成功し、検出器の室温動作、高感度化を実現した。この時熱電堆に伝える熱を発生させる材料と して、プラズモンメタ表面を導入することにより、プラズモン共鳴の波長で熱が発生することを 明らかにした。すなわち検出器に対して光学フィルターを必要としない、フィルターレス動作が できることを明らかにした。次に光源の開発を行った。従来の光源は大きな広がり角を有してお り、検出器に効率の良い光導入が困難であった。レンズなどの光学素子を使い導入することも考 えられたが、赤外の光学部品が高額であること、素子を設置するスペースが大きくなり小型化に 対して問題が発生することが課題として挙げられる。そこで特定の光学素子を使わずに光放射 制御により集光させることが重要である。本研究ではメタレンズ構造をもとにした放射制御を 行い、集光できることを見出した。メタレンズ構造は、ターゲット波長での放射位相が0から2 の範囲で変化するメタ分子を特定の数式に基づいて配列させることで、目標とする焦点付近 で集光させる構造である。時間領域差分法による電磁界シミュレーションにより、反射位相を計 算し、2 次元的な配列を作製した。さらに、電子線リソグラフィーにより構造を作製し、放射特 性を測定すると、目的の焦点で集光されることを明らかにした。

以上の研究成果により P-Nose を構成するための素子の基本的なデバイスの設計指針を明らかにすることを達成した。

5		主な発表論文等
J	•	上る元化冊入寸

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

\_

6 . 研究組織

 ・ M   プロが日が日		
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

# 7.科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------