

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05261

研究課題名（和文）プラズモニック光熱電変換機構の解明

研究課題名（英文）Plasmonic photo-thermoelectric conversion

研究代表者

久保 若奈（Kubo, Wakana）

東京農工大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：10455339

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、申請者が発見した、「熱を介して、光エネルギーを電気に変換する全く新しい光電変換現象」である、プラズモニック光熱電変換の駆動機構の解明と、その機構に基づく高効率光電変換デバイスの実現を目的とした。完全吸収メタマテリアル構造を利用し、偏光照射下におけるプラズモニック光熱電変換素子の光学特性と光電変換特性との相関を評価した。その結果より、プラズモニック光熱電変換機構が、光照射によって励起した、金属ナノ構造体のプラズモン共鳴によって金属ナノ構造体が局所的にあたためられ、熱電変換素子面に温度勾配を誘起することによって、熱電変換が生じるという、駆動原理を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

プラズモニック光熱電変換は新しい光電変換機構の一つであり、その駆動機構の解明は学術的に重要な意味を持つ。加えて、本機構は光検出器への展開が期待される。特に、プラズモニック構造はサブミクロンサイズの構造を有するため、従来の撮像素子で検出できるよりもより小さなナノ空間領域の微小な光を検出でき、ナノサイエンスにおける物性解明やナノピクセル撮像素子に展開できると考えられる。本研究を通してプラズモニック光熱電変換機構の駆動原理を解明したことから、今後さらなる光電変換効率の向上に向け、駆動原理に基づき設計指針を立てることが可能となった。将来的にイメージング技術などへの発展に寄与することが期待できる。

研究成果の概要（英文）：This study aims to elucidate the driving mechanism of plasmonic photo-thermoelectric conversion, which is a completely new phenomenon of converting light energy into electricity through heat, discovered by the applicant. It also aims to realize high-efficient photoelectric conversion devices based on this mechanism. By utilizing a metamaterial perfect absorber with anisotropic geometry, we evaluated the correlation between the optical and photoelectric conversion characteristics of the plasmonic photo-thermoelectric conversion device under polarized illumination. The results confirmed that the plasmonic photo-thermoelectric conversion mechanism occurs through the generation of plasmon resonance in metal nanostructures under light illumination, inducing a temperature gradient across the thermoelectric conversion film, leading to thermoelectric conversion.

研究分野：光機能性材料・デバイスの開発

キーワード：プラズモニック光熱電変換 メタマテリアル 熱電変換

1. 研究開始当初の背景

光検出器はセンサや回路で使用される重要な光学素子である。さまざまな光検出器がすでに市販化されているが、新しい原理・機構に基づく新規光検出器の開発は引き続き重要な課題の一つと言える。たとえば既存の光検出器では実現できない、ナノ空間領域における光を検出できれば、超高解像映像取得に向けたナノピクセル撮像素子や、ナノサイエンスにおけるナノ物質の局所的な光学特性を明らかにすることが可能となり、電子デバイスやナノサイエンス分野への貢献が期待できる。

そのような背景の中、本研究では局所的な熱発生を介して光エネルギーを電流に変換するプラズモニック光熱電現象を発見した。研究開始当時、本件について特許2件を申請し、また国際論文誌 *J. Phys. Chem. C* 誌で発表しており、その現象についてさらに検討を深めることで、本テーマがさらに発展する可能性を感じていた。プラズモニック光熱電機構とは、金属ナノ構造体に照射された光がナノ構造体のプラズモンを誘起し、プラズモニック構造体の一部が局所的に温められ、その熱がナノ構造体に接触する熱電変換材料に伝搬して温度勾配が生まれ、熱電変換機構が生じる現象であると当時は考えていた。ただ、研究開始当時はこの現象の詳細なメカニズムは解明されていなかった。そこで本研究はプラズモニック光熱電現象の機構解明を目的とした。駆動メカニズムが詳細に解明されれば、プラズモニック光熱電変換機構の高効率化に対する指針が明らかになると期待した。

また、この素子の光受光部は一辺 100 nm のプラズモニック構造体で形成されているため、ナノ空間領域の微小な光を検出でき、ナノサイエンスにおける物性解明やナノピクセル撮像素子に展開できると考えていた。ただし研究開始当時、LED 光程度の強度のプラズモン光の照射で生じる温度上昇は 0.3 度程度で、約 1% の光電変換効率が得られているのみである。光検出器として展開するためには、プラズモニック光熱電変換の駆動機構の解明が不可欠であった。

2. 研究の目的

本研究グループで見いだしたプラズモニック光熱電変換素子を光検出器として展開するためには、プラズモニック光熱電変換の変換効率の向上が不可欠であり、加えて、プラズモニック光熱電変換機構の解明が必須である。そのため本研究では、プラズモニック光熱電変換現象の駆動機構の解明を目的とした。駆動機構の解明は、本研究における「学術的な問い」であると考えた。具体的には、プラズモニック光熱電変換現象の入射光エネルギーを局所的な熱に変換するプロセス、および局所的な熱から電流が生成されるプロセスの機構を詳細に解明した。

加えて、プラズモニック光熱電変換機構に基づく新たな光検出器を開発することも目的とした。

3. 研究の方法

プラズモニック光熱電変換素子の機構解明に対し、以下の取り組みを実施した。

(1) 入射光が局所的な熱に変換される機構の解明

駆動機構を解明するにあたり、プラズモニック光熱電変換機構で熱電変換を駆動させるプラズモン局所熱の役割、その大きさなどを明らかにする必要があった。そこで光照射下におけるプラズモニックナノ構造体の発熱量の理論的算出に加え、ナノ領域における局所的な発熱量の「実験的な測定」を試みた。具体的には有限要素法に基づく電磁界計算技術を利用した。プラズモニックナノ構造体を含むモデルを構築し、光照射を行った際の吸収スペクトルと吸収エネルギー量の算出を行った。これらの計算結果が、プラズモニック光熱電変換における実験で作製した構造体の実際の発熱量をどの程度反映しているか、実験的に検証することが可能になる。これらの計算および実験結果より、入射光エネルギーが局所的な熱に変換されるプロセスの機構解明を実施した。

(2) 局所的な熱が熱電機構によって電流に変換されるプロセスの解明

局所的な熱源から電流が発生するプロセスを解明するため、(1) で求めたプラズモニックナノ構造体の発熱量、用いた熱電変換材料のゼーベック係数、基板の熱伝導率など様々な物理パラメータを収集し、局所的な熱が熱電機構によって電流に変換されるプロセスの解明を試みた。

電磁界計算により熱電シミュレーションを実施できるため、実験結果と熱電シミュレーションとの相関をみることで、本プロセスの解明に取り組んだ。

(3) 光検出器展開に向けたプラズモニック光熱電変換素子の光電変換効率の向上
より高い変換効率の実現に向けた素子の設計指針について議論した。プラズモニック光熱電変換素子の変換効率を理論的に算出し、光検出器としての展開の可能性について考察した。

4. 研究成果

完全吸収メタマテリアル構造を用いたプラズモニック光熱電変換機構の解明と、光検出器の実現と

光をほぼ 100%閉じ込めることができる完全吸収メタマテリアル構造をプラズモニック光熱電変換素子の受光部として導入し、光照射を行って光検出器として機能するか、またその応答性はどの程度であるか、検証を行った。くわえて、異方的な構造を有する完全吸収メタマテリアル構造を用いることで、光吸収特性および発電特性の相関から、プラズモニック光熱電変換機構の解明を試みた。

完全吸収メタマテリアル構造は総厚み 300 nm 程度でありながら、その厚みよりも長い波長の光をほぼ 100%閉じ込めることができる、金属ナノロッド構造/誘電体薄膜/金属薄膜の積層構造で形成される構造である。異方的な構造を持つナノロッド構造を採用していることから、ナノロッドの長軸・短軸方向の偏光に応じてそれぞれ異なる応答性を示す。従って偏光照射下におけるプラズモニック光熱電変換素子の発電特性と完全吸収構造の消光スペクトルを比較することで、本研究が目的としていたプラズモニック光熱電変換機構の解明につながる重要な知見が得られると期待できる。

加えて、完全吸収メタマテリアル構造は入射光を完全に閉じ込める性質から、従来のプラズモニック光熱電変換素子と比較し、より優れた光電変換特性が得られると期待された。これらの検証を行うにあたって、比較構造体として金属ナノロッド構造のみの素子を形成し、それぞれの光応答性を確認した。

具体的な素子構造を図 1 に示す。完全吸収構造は図 1 (a) に示す銀ナノロッドと銀フィルムで構成される。それらの中には熱電変換素子である poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) 材料を誘電体として挿入した。完全吸収構造は銀ナノロッド構造と銀フィルムの間に強い強度で電磁場を閉じ込めるため、PEDOT:PSS 膜中に熱を閉じ込めることから、PEDOT:PSS により大きな温度勾配を誘起し、光応答性が向上すると期待できた。

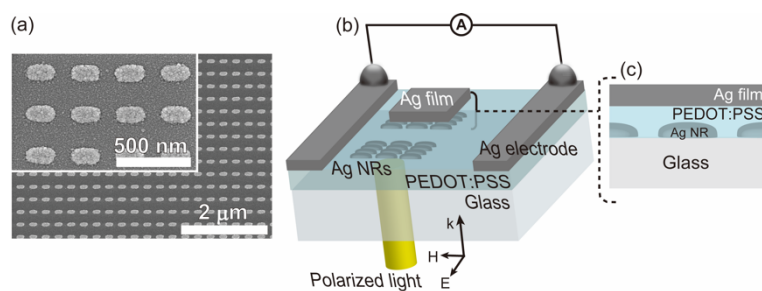


図 1 (a) 完全吸収メタマテリアル構造を形成する銀ナノロッド構造の電子顕微鏡図。Inset は拡大図。(b) 完全吸収メタマテリアル構造の含むプラズモニック光熱電変換検出器の模式図と、(c) 完全吸収メタマテリアル構造部の断面模式図。

図 2 は完全吸収メタマテリアル構造の消光スペクトルと光照射時の外部量子効率の比較を示す。銀ナノロッド構造は異方的な構造であることから、銀ナノロッドの長軸（赤線）および短軸（青線）偏光下において、銀ナノロッド構造を含む完全吸収メタマテリアル構造は異なる消光特性を示す。

長軸・短軸偏光を照射し、そのときに生じた電流を測定し、外部量子効率を求めた。その結果、各波長における外部量子効率は各偏光下で取得した消光スペクトルと類似した傾向を確認することができた。光吸収特性と光電変換効率が連動したといえる。このグラフは、完全吸収メタマテリアル構造の光吸収が局所的な熱を生成し、PEDOT:PSS 膜内に温度勾配を誘起したため、熱電

変換によって電流が発生した機構を支持する結果と言える。つまり、金属ナノ構造体に照射された光がナノ構造体のプラズモンを誘起し、プラズモニック構造体の一部が局所的に温められ（プラズモン局所熱の発生）、ナノ構造体に接触する熱電変換材料に温度勾配が生まれ、熱電変換が生じる機構によってプラズモニック光熱電変換が駆動する、当初想定していた駆動機構が正しい推測であったと結論した。この結果から当初目的であったプラズモニック光熱電変換機構の解明の目的を達成したと結論した。

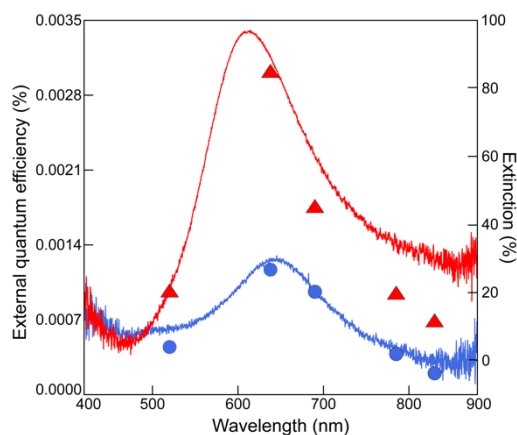


図 2. 完全吸収メタマテリアル構造の消光スペクトル (右軸) と外部量子効率 (左軸) との相関. 赤線は銀ナノロッドの長軸方向の偏光下における消光スペクトル, 青線は銀ナノロッド短軸方向の偏光下における消光スペクトルである. 赤三角プロット, 青丸プロットはそれぞれ長軸・短軸偏光照射下において取得した外部量子効率を示す.

プラズモニック光熱電変換機構を解明するにあたり、有限要素法による電磁界計算技術を取得したことも本成果の一つと言える。特に、プラズモニック構造が生成する局所的な熱の算出を行うに当たって、電磁界計算と伝熱的手法を組み合わせた新たな計算手法を開発した。図 3 は新たに開発した手法で求めた、計算モデルのユニット数と局所熱温度の相関を示す。赤プロットは完全吸収メタマテリアル構造を、青プロットは銀ナノロッド構造上で発生したプラズモン局所熱を示す。これらのプロットより、近似曲線を求め、素子上で発生するプラズモン局所熱温度を算出した。この計算的に得た完全吸収メタマテリアル構造の局所的な熱と、熱電実験結果より推測した局所的な熱がほぼ一致した事実は、プラズモニック光熱電変換機構の解明においても重要な役割を果たしたといえる。

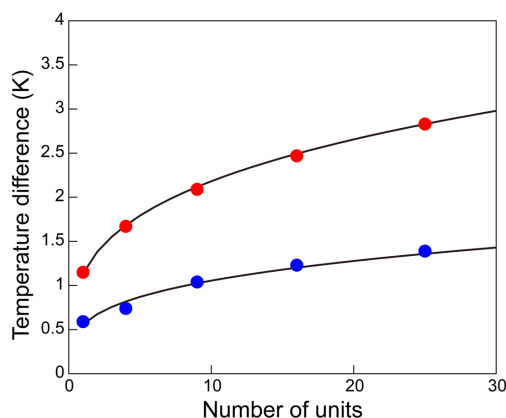


図 3 計算モデルのユニット数と局所熱温度の相関. 赤プロットは完全吸収メタマテリアル構造を、青プロットは銀ナノロッド構造上で発生したプラズモン局所熱を示す.

一方、当初の目的の一つとしていた光電変換効率の向上については、十分に達成したとは言えない。完全吸収メタマテリアル構造の採用した後も 0.003%と依然低く、今後の課題が残った。用いている熱電変換材料である PEDOT: PSS 材料のゼーベック係数が $10 \mu\text{m}/\text{K}$ と低いこと、またデバイス構造および入射光強度が最適化されていないことなど、まだ改善すべき点があることが一因と考えられる。逆に言うところらのパラメータを適切に設計することにより、さらに高い量子変換効率を得られることは推測できる。変換効率の向上については今後の課題とする。

本成果は Applied Physics Express 誌に発表した (M. Horikawa, X. Fang, and **W. Kubo*** “Metamaterial perfect absorber-enhanced plasmonic photo-thermoelectric conversion”, Applied Physics Express, 13, 082006, 2020)。また本研究の関連論文として, S. Katsumata, T. Tanaka, and W. Kubo* “Metamaterial perfect absorber for intensifying thermal gradient across thermoelectric device”, Optics Express, 29, 16396-16405, 2021 を発表した。

併せて総説 1 件, 国際会議招待講演, SPIE Optics&Photonics, META 等において 14 件 (2020-2022), 国内招待講演 4 件 (2020-2022) で発表を実施した。また関連特許を 2 件申請した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 久保若奈, 田中拓男	4. 巻 51
2. 論文標題 均一な熱輻射環境におけるメタマテリアル熱電発電	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 レーザー研究	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 久保若奈, 田中拓男	4. 巻 1
2. 論文標題 メタマテリアル熱電変換	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 機能材料	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 Katsumata Shohei, Tanaka Takuo, Kubo Wakana	4. 巻 29
2. 論文標題 Metamaterial perfect absorber simulations for intensifying the thermal gradient across a thermoelectric device	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Optics Express	6. 最初と最後の頁 16396 ~ 16396
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1364/OE.418814	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 M. Horikawa, X. Fang, and W. Kubo	4. 巻 13
2. 論文標題 Metamaterial perfect absorber-enhanced plasmonic photo-thermoelectric conversion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 82006
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/aba56d	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 該当する

1. 著者名 K. Miwa, H. Ebihara, X. Fang, W. Kubo	4. 巻 8
2. 論文標題 Photo-thermoelectric Conversion of Plasmonic Nanohole Array	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Sciences	6. 最初と最後の頁 2681
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/app10082681	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

[学会発表] 計18件 (うち招待講演 18件 / うち国際学会 14件)

1. 発表者名 W. Kubo
2. 発表標題 Metamaterial thermoelectric convresion
3. 学会等名 ALPS (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 W. Kubo
2. 発表標題 Plasmonic Photo-thermoelectric Convresion
3. 学会等名 Meta2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 W. Kubo
2. 発表標題 Metamaterial thermoelectric Convresion
3. 学会等名 SPIE Nanoscience and Nanotechnology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 W. Kubo
2. 発表標題 Plasmonic Energy Convresion
3. 学会等名 KJF-ICOMEF 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 久保 若奈
2. 発表標題 Plasmonic Energy Convresion
3. 学会等名 GNP (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 久保若奈
2. 発表標題 プラズモニック光熱電変換
3. 学会等名 プラズモニック化学研究会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 W. Kubo
2. 発表標題 Photoelectric Conversion via Local Heating
3. 学会等名 SYMPOSIUM: The Casimir Effect (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 W. Kubo
2. 発表標題 Metamaterial perfect absorber for increasing thermal gradient across thermoelectric devic
3. 学会等名 SPIE Optics+Photonics Nanoscience Engineering (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 W. Kubo
2. 発表標題 Plasmonic Photo-thermoelectric Convresion
3. 学会等名 A3 Metamaterial (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 W. Kubo
2. 発表標題 Metamaterial thermoelectric Convresion
3. 学会等名 SPIE Nanoscience and Nanotechnology, online (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 W. Kubo
2. 発表標題 Metamaterial Energy Harvesting
3. 学会等名 SPIE Europe (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 W. Kubo
2. 発表標題 Plasmonic Energy Convresion
3. 学会等名 OPJ Joint symposia on Optics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 W. Kubo
2. 発表標題 Plasmonic Energy Harvesting
3. 学会等名 META2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 W. Kubo
2. 発表標題 Plasmonic Energy Harvesting
3. 学会等名 APNFO (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 W. Kubo
2. 発表標題 Metamaterial Thermoelectric Conversion
3. 学会等名 ACP/IPOC2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 久保 若奈
2. 発表標題 完全吸収メタマテリアルによる光熱電変換素子
3. 学会等名 光エレクトロニクス産学連携専門委員会 第331回研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 久保 若奈
2. 発表標題 メタマテリアル熱電変換
3. 学会等名 量子材料化学講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 久保 若奈
2. 発表標題 メタマテリアル熱電変換
3. 学会等名 光無線給電検討会（招待講演）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 久保若奈	4. 発行年 2020年
2. 出版社 R&D	5. 総ページ数 6
3. 書名 メタマテリアル・メタサーフェスの設計・応用最新技術	

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 電磁波吸収構造体および熱電変換素子	発明者 久保 若奈	権利者 東京農工大学
産業財産権の種類、番号 特許、2022-132221	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 電磁波吸収構造体および熱電変換素子	発明者 久保 若奈	権利者 東京農工大学
産業財産権の種類、番号 特許、2022-198598	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

久保研究室
<https://kubolaboratory.com/>

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
---------------------------	-----------------------	----

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		
英国	University of Southampton		