

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25286007

研究課題名(和文)コロイダル量子ドットを用いたアクティブ・プラズモニクスの創成

研究課題名(英文)Active plasmonics by colloidal quantum dots

研究代表者

高原 淳一 (Takahara, Junichi)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90273606

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,800,000円

研究成果の概要(和文)：プラズモニクスは金属を用いた光技術であり、光の回折限界を超える超微細なナノ光素子への応用が期待される。本研究では貴金属の表面を伝わる2次元の光である表面プラズモン・ポラリトンを発生、増幅、変調するための新しい方法について研究した。コロイド化した半導体量子ドットを銀基板上に自己組織化配列させ、表面プラズモン・ポラリトンの高い効率の励起と増幅を実現した。また、これとナノメカニカル素子を組み合わせることにより量子ドットの発光スペクトルの電気的な変調を実現した。

研究成果の概要(英文)：Plasmonics is optical nanotechnology based on metallic materials. It can be applied to ultra-compact photonic devices beyond the diffraction limit of light. In this research, we study generation, amplification or modulation of surface plasmon polariton (SPP) which is two-dimensional optical wave propagating on noble metal surface. We have realized efficient source or amplification of SPP by colloidal quantum dots arranged on a silver substrate. In addition, we have achieved the modulation of emission spectra by nanoelectromechanically tunable plasmonic nanowire.

研究分野：プラズモニクス

キーワード：プラズモニクス 量子ドット 光アンテナ NEMS

1. 研究開始当初の背景

ナノプラズモニクスはナノフォトニクスとナノエレクトロニクスを融合する基盤として、超高速性と微細性を兼ね備えたナノ光集積回路への応用が期待される¹⁾。ナノ光集積回路の応用において中心的な役割をはたすのが金属光導波路、すなわちプラズモニック導波路 (Plasmonic Waveguide: PWG) である²⁾。我々は金属光導波路を用いて光ビームをナノメートルオーダーの空間 (ナノ空間) を伝搬させるナノ光導波路をはじめて提案し、研究を続けてきた³⁾。この提案をもとにして現在では、PWG はプラズニック・デバイスのキーコンポーネントとして世界中で活発な研究がおこなわれている⁴⁾。

近年、PWG の一部を半導体材料、非線形光学材料、蛍光体などに置き換えて電気的な変調や共振器の非常に小さなナノレーザーを目指すアクティブ・プラズモニクスの研究が活発になっている。

コロイダル量子ドット (Colloidal Quantum Dot: CQD) 中の励起子はその近接場に置かれた表面プラズモン・ポラリトン (Surface Plasmon Polariton: SPP) との結合効率が高く、プラズモニクスにおける入出力結合素子 (カップラー)、光源あるいは検出器として高い潜在能力を有している。また、増幅媒質や変調媒質としての応用も可能である。しかし、CQD を金属基板上にランダムに塗布した変調実験など先駆的な試みはあるものの⁵⁾、系統的に量子ドットの位置制御を行ってプラズモンデバイスをめざす研究は少ない。

2. 研究の目的

本研究は CQD をプラズモニック導波路上に人工的に配置し、励起子と導波路を伝搬する SPP との相互作用の解明を通じて CQD を用いた表面プラズモンの光源、増幅、変調を実現する。これにより、光エレクトロニクスの基本的機能を実現し、アクティブ・プラズモニクスとしての基礎を築く。

3. 研究の方法

(1) CQD の配置制御

SPP と CQD の結合の強さを制御するためには、CQD の層数や金属界面と CQD との距離を制御する方法を確立する必要がある。デバイス化において重要なことは、CQD を基板上に単に分散させて置くのではなく、基板と結合させる必要があるという点である。そこで本研究では、はじめに基板の上の望む位置に、CQD の層数を制御した状態で基盤と結合させ配置する方法を確立した。本研究では CQD として様々な修飾基がついたコアシェル型 CQD を使用した。図 1 にカルボキシル基修飾された CdSe/ZnO コアシェル型 CQD の模式図を示す。

CQD と PWG との結合系 (以下 CQD-PWG 系とよぶ) の実現ため、トップダウンとボト

ムアップの 2 種類の異なる配置制御手法を試みた。

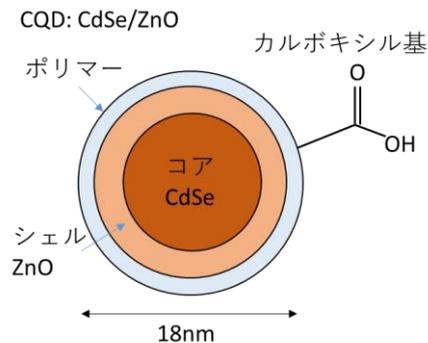


図 1 CdSe/ZnO コアシェル型 CQD

トップダウン法では、金属基板上にアルミナ (Al_2O_3) 膜を堆積させ、親水性基板とすることにより CQD と基板を結合させる (図 2)。レジスト (PMMA) 膜のパターンを鋳型として、この中に CQD をスピコートして入れ込むことで望む形状の領域に CQD を配置することができる。ただし、この方法は簡便ではあるが、層数の制御ができないのが欠点である。

ボトムアップ法は自己組織化膜により単一 CQD 層を形成する方法である。ここではビオチンとアビジンの強い結合効果を利用する。ストレプトアビジン修飾された CdSe/ZnS コアシェル型 CQD を親水処理されたアルミナ表面に NHS-ビオチンを介して基板に結合させる。あらかじめ電子ビーム露光でパターニングを行ってから表面をビオチン化処理することで任意の形状に CQD を配置できる (図 3)。この手法は CQD 単層膜を大面積に均一に配置できる優れた特徴を持つ。

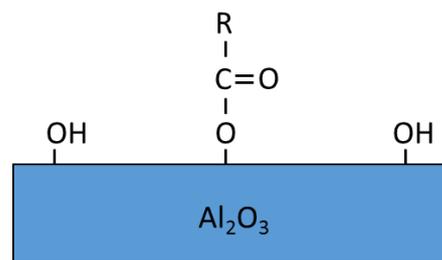


図 2 CQD と親水性基板の結合

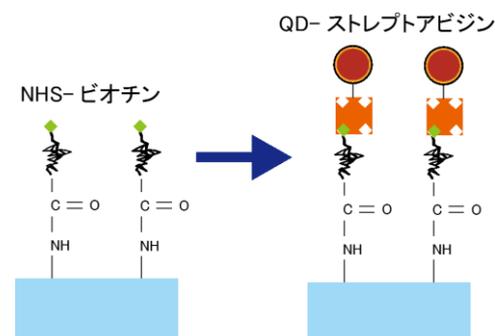


図 3 ストレプトアビジン修飾 CQD のビオチンを介した自己組織化パターニング

(2) 測定系の構築

CQD からの発光スペクトルの顕微計測のため、新規に光学顕微鏡、高感度冷却 CMOS デジタルカメラ、ファイバ分光器等を導入し、光学顕微分光システムを構築した (図 4)。光学系は波長 532nm のレーザーで CQD の励起を行い、CQD の赤色発光 (中心波長 655nm) をフィルターを介して分光器と CMOS カメラで観測する構成としている。

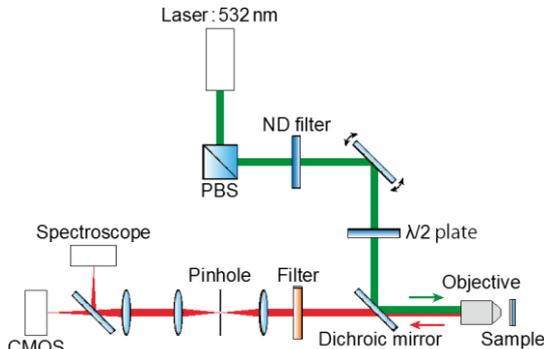


図 4 顕微分光イメージング光学系

(3) CQD-PWG 系機能素子

(1) の CQD の配置制御技術を用いて、CQD-PWG 系を作製し、SPP 伝搬に対する CQD が作用する機能の観測を目指した。はじめに CQD のインコヒーレント光源 (図 5 (a)) およびゲイン媒質 (図 5 (b)) としての機能を実現した。次に CQD を介した SPP の変調を目指したが、CQD を直接電氣的に制御する方法ではうまく動作しなかった。そこで方針を変え、CQD の近傍に共振器を置き、ナノ電気機械 (Nano Electro Mechanic System: NEMS) として動かしてプラズモン共振を制御することにより、CQD の発光スペクトルの変調を実現した (図 5 (c), (d))。

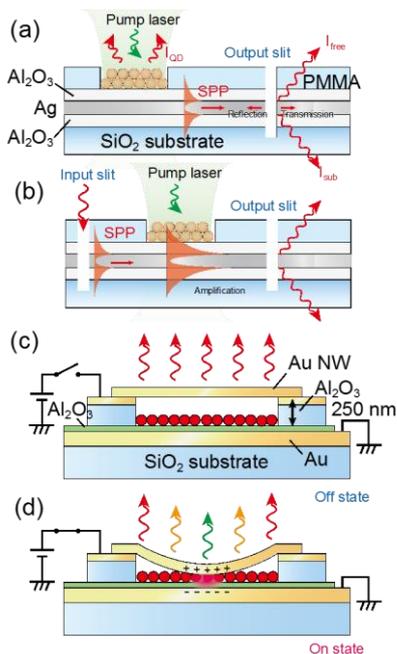


図 5 CQD 機能素子 (a) SPP 光源、(b) 増幅器、(c) NEMS 共振器 Off 状態、(d) On 状態

4. 研究成果

(1) トップダウン法による CQD 配置制御と SPP 光源、増幅器としての応用

電子ビーム露光によりレジスト PMMA 膜にあけた穴に CQD をスピコートにより入れ込み、親水性処理を行った PWG 上に CQD を結合し、多層積層させることに成功した。図 6 に作製した CQD 光源と出力スリットの電子顕微鏡画像を示す 6)。

これは対称型金属スラブ導波路 (アルミナ / 銀 / アルミナの三層構造) を用いた CQD-PWG 系である (図 5 (a))。対称型金属スラブ導波路には低損失の長距離伝搬表面プラズモン (Long-Range Surface Plasmon: LRSP) モードが存在することが知られている。したがって、この系は CQD 領域で励起された SPP が LRSP モードとして伝搬する様子を観測することができる。図 6 の CQD 領域に対物レンズを通して励起光 (532nm) を照射し、中心波長 655nm の CQD の発光によって表面プラズモンを直接励起した。

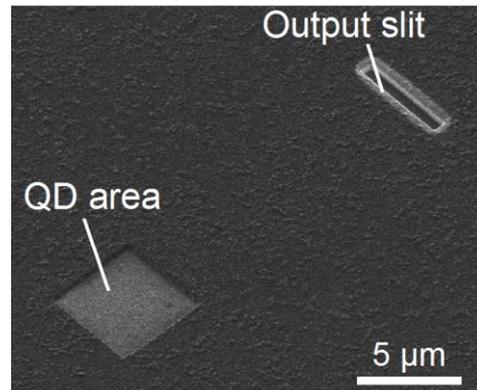


図 6 電子顕微鏡 (SEM) 画像

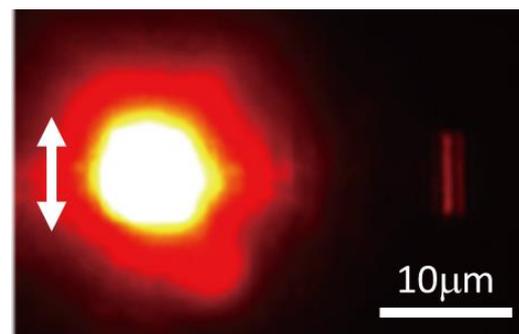


図 7 SPP 光源からの SPP 伝搬の光学顕微鏡像 矢印は励起光の偏光方向

図 7 に光学顕微鏡下でのイメージを示す。出力スリットから LRSP の伝搬にともなう出力光が観測された。さらに、同様に円形光源の周囲に円周スリットを作製し SPP が全方向に伝搬し、偏光依存性のない等方的な SPP 光源となっていることを確認した 6)。

さらにこれを用いて伝搬距離と CQD から SPP への輻射結合効率を実験的に調べることに成功した。これにより結合効率は $34 \pm 8\%$

を見積もられ、CQD は SPP 光源として高い励起効率を持つことがわかった 6)。

次に CQD-PWG 系における増幅素子の研究を行った。はじめに、対称型金属スラブ導波路上に利得媒質として CQD を置いた系を理論的に考察した。理論計算より銀界面と CQD 間のエネルギー移動を計算し、アルミナ層厚の最適距離を 20nm と決定した。次にこの導波路を実際に作製した。

CQD をクラッド層にもつ対称型金属スラブ導波路 (図 5 (b)) における LRSP の伝搬特性を計測した。CQD に対する励起光 (532nm) 照射の有無における LRSP 信号光 (633nm) の伝搬損失を計測した。その結果、励起光の照射下でのみ損失の低減を観測し、CQD の利得媒質としての特性を確認することができた。

(2) ボトムアップ法による CQD 配置制御

CQD の層数の制御が困難なトップダウン法に代わり、ボトムアップ法により単層 CQD 膜の作製を試みた。その結果、ストレプトアビジン修飾された CQD とビオチンの強い結合を利用した自己組織化パターンニングによる CQD 単層膜の作製に成功した。

開発した自己組織化プロセスを図 8 に示す。SiO₂ 基板上にレジストを塗布し、電子ビーム露光でパターンニングした後、基板をシランカップリング剤 APTES (C₉H₂₃N₃Si) 溶液に侵漬し、シランカップリング処理する。次に NHS-ビオチン (C₁₄H₁₉N₃O₅S) 溶液へ侵漬する。レジストをリフトオフするとビオチン化したパターンのみが基板に残る。最後にストレプトアビジン修飾された CdSe/ZnS コアシェル型 CQD 溶液への侵漬を行う。これによりパターン領域にのみ CQD の単層膜を形成することができる。

図 9 に CQD 単層膜の SEM 像と共焦点レーザー顕微鏡像を示す。設計したパターン状に CQD が形成され発光していることがわかる。

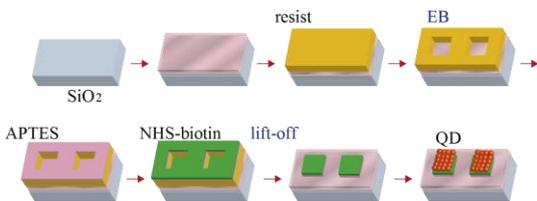


図 8 自己組織化 CQD 単層膜プロセス

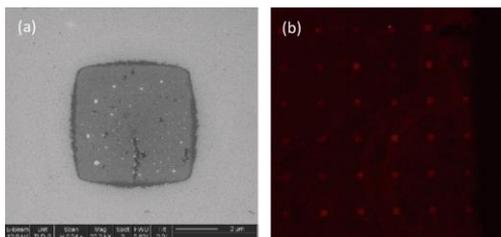


図 9 CQD 単層膜のパターン (5 μ m 四方) の SEM 像 (a) と共焦点レーザー顕微鏡像 (b)

(3) プラズモニックナノ光共振器による CQD からの発光スペクトルの変調

図 5 (c) に示す構造を実際に作製した。pick-and-place 法とよばれる手法で金薄膜から短冊形の金ナノワイヤーを切りはがし、移動、固定して金基板の中空に担持する。これにより 250nm の初期ギャップ間距離を持つ金属・空気・金属構造 (金属エアギャップ構造) を作製した (図 10) 7)。

完成したデバイスに電圧を印加することで、ナノワイヤーを変形させ、金属間距離を数 nm のオーダーまで可逆的に変化させることができる。これにより基板金属とナノワイヤー間に生じるギャップ表面プラズモン (Gap Surface Plasmon: GSP) の共振波長を変えることができる。図 11 に印加電圧とスペクトル変化の関係を示す。シミュレーションとの比較により電圧が 13.0V 以下の領域ではプルイン現象はおきておらずギャップ距離は 10nm 以下になっていることがわかった。以上 13.1V の領域ではプルイン現象のためギャップ距離は 0 となる。

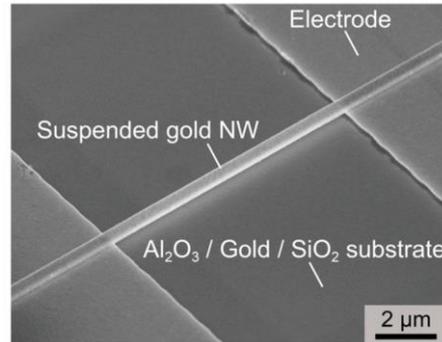


図 10 金属エアギャップ構造の SEM 像

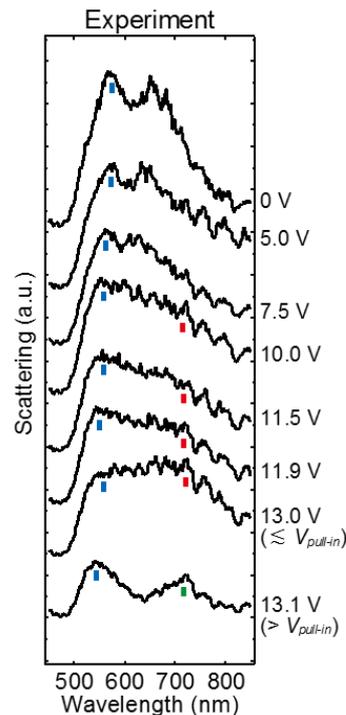


図 11 GSP の共振スペクトルの電圧変化

さらに HAD/TOPO で修飾された CdSe/ZnS コアシェル型 CQD (発光波長 640nm) を金属基板上にスピコートにより塗布し、ギャップ間に積層配置した。この CQD の直径は 6.3nm であり、250nm のギャップ間に入るのに十分なサイズである。ギャップ間距離を変えながら CQD からの発光を観測し、印加電圧による散乱スペクトルと CQD からの発光スペクトルの変化を観測した。結果を図 1 2 に示す。印加電圧によるスペクトルピークのシフトが観測された。

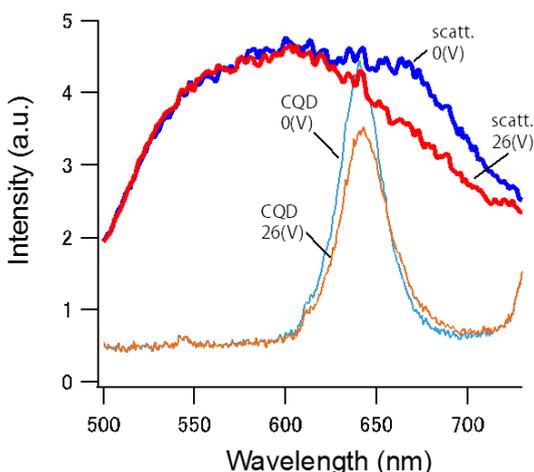


図 1 2 電圧印加による散乱光 (scatt.) および CQD からの発光スペクトル変化

4. まとめ

CQD をプラズモニック導波路上の任意の位置とパターンで結合配置する技術確立した。コアシェル型 CQD 中に強く閉じ込められた励起子と SPP との相互作用距離を制御することにより、CQD をベースとした表面プラズモンの光源、増幅、変調を実現することができた。これにより CQD によるアクティブ・プラズモニクス基礎が築かれた。

本研究はプラズモニクスに CQD と NEMS という異なる分野を融合し、プラズモニック共振特性の電氣的制御を実現したとみることできる。本デバイスは電圧駆動素子であり、原理的には極低電力動作が可能である。将来は NEMS をベースとした超低消費電力素子の実現が期待できる。

<引用文献>

- 1) M.L. Brongersma *et al.*: Science 328, 440 (2010).
- 2) 高原, 応用物理, 80, 772 (2011).
- 3) J. Takahara *et al.*: Opt. Lett., 22, 475 (1997).
- 4) D.K. Gramotnev *et al.*: Nature Photon., 4, 83 (2010).
- 5) D. Pacifici *et al.*: Nature Photon., 1, 402 (2007).
- 6) M. Miyata and J. Takahara, Opt. Express Vol. 21, No. 7, 7882 (2013).
- 7) M. Miyata, A. Holsteen, Y. Nagasaki, M. L.

Brongersma, and J. Takahara, Nano Lett. 15, 5609 (2015).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

1) Y. Nagasaki, M. Miyata, M. Higuchi and J. Takahara, "Surface plasmon propagation on overcrossing metallic waveguides fabricated by a pick-and-place method", MRS Communications Vol. 5, No. 4, pp. 587-591 (2015). DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/mrc.2015.80>

2) M. Miyata, A. Holsteen, Y. Nagasaki, M. L. Brongersma, and J. Takahara, "Gap Plasmon Resonance in a Suspended Plasmonic Nanowire Coupled to a Metallic Substrate", Nano Lett. 15, 5609-5616 (2015). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b02307.

3) 高原淳一、宮田将司、樋口舞衣, "プラズモニック導波路における伝搬モードのコヒーレント制御" レーザー研究, 43(5), (2015) pp.265-269.

4) M. Higuchi, M. Miyata and J. Takahara, "Super long-range surface plasmon polaritons in a silver nano-slab waveguide", Proceedings of SPIE 9163, 91632V-1-6 (2014).

5) J. Takahara and M. Miyata, "Mutual mode control of short- and long-range surface plasmons", Opt. Express Vol. 21, No. 22, (2013) pp.27402-27410. (Invited Paper)(Focus Issue: Surface Plasmon Photonics)

6) M. Miyata and J. Takahara, "Colloidal quantum dot-based plasmon emitters with planar integration and long-range guiding", Opt. Express Vol. 21, No. 7, (2013) pp.7882-7890.

[学会発表] (計 18 件)

1) J. Takahara, M. Miyata, A. Kaijima, "Nano Electromechanically Tunable Plasmonic Resonator", IEEE NEMS2016, Matsushima, 20 April (2016). (招待講演)

2) J. Takahara, "Metal-Air-Metal Nanocavity in a Slanted Plasmonic Nanowire Suspended on a Metal Substrate", The 9th International Conference on Nanophotonics (ICNP2016), Taipei, Taiwan, IN-23, 24 March (2016) (招待講演)

3) Y. Nagasaki, M. Miyata and J. Takahara, "Surface Plasmon Guiding on Metallic Nano-Bridges", in Technical Digest of The 10th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics (APNFO-10), Hakodate, July 10, Contr6-2/ ST 13, p.34, (2015).

4) T. Liu and J. Takahara, "Numerical demonstration of reconfigurable metal-air-metal plasmonic slow light structures", Nanophotonics in Asia 2015, P-26, Nakanoshima Center, Osaka, December 10-11 (2015).

5) A. Kaijima, M. Miyata, Y. Nagasaki and J. Takahara, "Nano-electromechanically tunable plasmonic resonator", Nanophotonics in Asia

2015, P-27, Nakanoshima Center, Osaka, December 10-11 (2015).

6) 高原淳一:「プラズモニック導波路における伝搬モードのコヒーレント制御」、第一回集積光デバイスと応用技術研究会 IPDA15-02 (東京農工大学) 2015年5月20日 (招待講演)。

7) 貝嶋祥、宮田将司、長崎裕介、高原淳一:「プラズモン共振器の電気機械的制御」、第76回応用物理学会秋季学術講演会 16a-2G-10 (名古屋国際会議場) 2015年9月15日。

8) M. Miyata, A. Holsteen, Y. Nagasaki, M. L. Brongersma and J. Takahara, "Gap plasmon resonance in a film-coupled floating gold nanowire", The 62nd JSAP Spring Meeting, 2015, 13a-A12-6, (Tokai University, Kanagawa) March 13, 2015.

9) 長崎裕介、宮田将司、高原淳一:「金属ナノブリッジにおける表面プラズモン伝搬」、第62回応用物理学会春季学術講演会 13a-A12-5 (東海大学 湘南キャンパス) 2015年3月13日。

10) J. Takahara, "Integrated Surface Plasmon Emitters by Colloidal Quantum Dot", International Symposium on Nanophotonics and Nanomaterials 2014, pp.29-30, Beijing, China, 16 January (2014). (Invited Talk)

11) M. Higuchi, M. Miyata, J. Takahara, "Super long-range surface plasmons in a silver nano-slab waveguide", Plasmonic Nano-imaging, Plasmonics: Metallic Nanostructures and Their Optical Properties XII in SPIE Optics & Photonics, Proceedings of SPIE 9163-106, San Diego, Aug. 20 (2014).

12) H. Yada, M. Miyata and J. Takahara, "Patterning of a Single Quantum Dot Layer using Self-assembled Monolayer for the Excitation of Surface Plasmon Polaritons", International Symposium on Nanophotonics and Nanomaterials 2014, p.71, Beijing, China, 16 January (2014).

13) T. Liu and J. Takahara, "Relative gain characteristic of quantum dots-surface plasmon polariton coupling amplifiers", Japan-Singapore International Workshop on Nanophotonics, Plasmonics and Metamaterials, P10, Nanyang Technological University, Singapore, December 11-12 (2014).

14) Y. Nagasaki, M. Miyata and J. Takahara, "Realization of metallic nano-bridges for 3-dimensional plasmon guiding", Japan-Singapore International Workshop on Nanophotonics, Plasmonics and Metamaterials, P12, Nanyang Technological University, Singapore, December 11-12 (2014).

15) 高原淳一:「プラズモニック導波路とナノ光集積回路」、第204回 JOEM (有機エレクトロニクス材料研究会) プラズモニクス最前線 (新宿 NS ビル) 2014年4月24日。

(招待講演)

16) 高原淳一:「長距離伝搬表面プラズモンの高効率励起とモード制御」、レーザー学会「新たな展開を見せるプラズモン・ナノフォトニクス」シンポジウム (北九州国際会議場小倉) 2014年1月22日 (招待講演)。

17) J. Takahara, "Coherent and Incoherent Excitation of Long-Range Surface Plasmon in Symmetric Metal Slab Waveguide", Th-30-G-1, SPP6 The 6th International Conference on Surface Plasmon Photonics, Ottawa, Canada, 30 May (2013). (招待講演)

18) M. Miyata and J. Takahara, "Quantum Dot-Based Plasmon Emitters with Long-Range and Two-Dimensional Isotropic Propagation", Th-30-H-2, SPP6 The 6th International Conference on Surface Plasmon Photonics, Ottawa, Canada, 30 May (2013).

[図書] (計 3件)

1) 高原淳一 (翻訳、監修)「ナノの世界を照らす次世代光技術 プラズモニクス」、別冊日経サイエンス 202 光技術 その軌跡と挑戦 (2014) p. 148-156.

2) 高原淳一 (共著)、3章 プラズモニック導波路、アクティブ・プラズモニクス (コロナ社、2013)。

3) 高原淳一 (分担)、16章 プラズモニック導波路、プラズモンナノ材料開発の最前線と応用 (シーエムシー出版、2013)、pp. 270-278.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計 0件)

[その他]

ホームページ等

<https://sites.google.com/site/photoniccenterphotogallery/researchtop>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高原 淳一 (TAKAHARA, Junichi)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 90273606

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし