



報道機関 各位

東北大学多元物質科学研究所

共役高分子ハイブリッドナノ薄膜の 非線形光学特性の増強に成功 超高速光スイッチングデバイス素子材料への期待

【発表のポイント】

- 共役高分子ポリジアセチレン^{*1} のナノファイバーが優れた非線形光学特性を示すことを確認した。
- 配向ナノファイバーと銀ナノ粒子堆積薄膜の積層制御に成功した。
- 非線形光学感受率^{*2} を独自の計測手法により幅広い波長範囲を精細に評価した。
- 有機無機ハイブリッドナノ薄膜化により約 7 倍の非線形光学感受率の増強に成功した。
- 超高速光スイッチングデバイス^{*3} の実現に貢献する素子材料として期待される。

【概要】

東北大学 多元物質科学研究所の小野寺恒信助教、及川英俊教授、(国研)物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 水素材料制御グループの武田良彦副拠点長・グループリーダーの研究グループは、共役高分子ポリジアセチレンのナノファイバーと銀ナノ粒子とのハイブリッドナノ薄膜を作製し、その非線形光学感受率を独自の高精度な計測法で評価しました。その結果、ポリジアセチレンのナノファイバー単独の非線形光学感受率と比較して、ハイブリッドナノ薄膜が遙かに高い感受率を示すことの実証に成功しました。今回実証された結果は、銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴^{*4} による光電場増強効果によるもので、超高速光スイッチングデバイス実現のための素子材料の開発にとって極めて重要であると考えられます。

本研究成果は、2019 年 10 月 11 日(日本時間 23 時)「ACS, The Journal of Physical Chemistry C」オンライン版に掲載されました。

【詳細な説明】

(背景)

ビッグデータ、IoT、AI 人工知能、CPS、フォトニック ICT などのキーワードで代表される「第四次産業革命」といわれる膨大な情報の処理と解析、超高速通信ネットワークに関する技術革新が日々進展しています。しかしながら、ノイマン型スーパーコンピュータに代表される現在の CMOS コンピューティングを構成する電子デバイスの限界が既に認識されており、これに代わる次世代の光デバイス・光コンピューティングが量子暗号通信技術も含めて最近注目を集めています [1]。その背景には、表面プラズモン共鳴やファノ効果、メタマテリアルなどのナノフォトニクスに関する急速な理解が深まったことがあります。その核心となる基盤材料のひとつが非線形光学材料^{*2} ですが、これまで極めて高機能・高性能な非線形光学材料・素子を創出できるかがボトルネックとなっていました。とりわけ、「三次有機非線形光学材料」^{*2} はキーマテリアルと言われていながら、光デバイス・システムレベルでの非線形光学特性は、残念ながらここ 15 年～20 年間、実質的には向上していない状況にありました。

極めて優れた有機非線形光学材料の創出は、単に光デバイス・システム^{*3} への応用・展開のみならず、今後の量子コンピューティングやニューロコンピューティングシステムにおいても重要な光学素子材料として期待され、その科学・技術および関連する産業界へのインパクトは極めて大きいと考えられます。

(研究の課題と目的・目標)

一般に、三次非線形光学特性の大きさと光応答時間はトレードオフの関係にあります。有機系の共役高分子ポリジアセチレンは超高速光応答性を示す現在最も有望な非線形光学材料として知られていますが [2]、超高速光スイッチングの実現には非線形光学特性のさらなる増強が課題であり、本研究の目的・目標となります。

(研究手法・成果)

本研究グループは、この共役高分子ポリジアセチレンに注目し [2]、そのナノファイバー化を行い、銀ナノ粒子とのサンドイッチ型ハイブリッドナノ薄膜を創製しました。分光エリプソメトリー^{*5} とポンプ-プローブ分光法^{*6} による過渡透過分光法^{*6} を組み合わせて独自に確立した非線形光学特性の波長分散計測法を駆使して、非線形光学感受率を評価しました。その結果、ハイブリッドナノ薄膜の非線形光学感受率は、「性能指数」^{*7} 換算で約 7 倍向上したことが明らかになりました。

実験は、ハイブリッドナノ薄膜の作製と分光エリプソメトリーの測定を東北大学で、過渡透過分光スペクトルの測定を物質・材料研究機構で行いました。図 1 はハイブリッドナノ薄膜の構成図で、ポリジアセチレンナノファイバーの配向薄

膜の上下から銀ナノ粒子の堆積薄膜で挟んだタイプです。すなわち、静電吸着法^{*8}を用いて銀ナノ粒子の堆積薄膜を基板上に作製し、さらに対流自己集積法^{*8}によりポリジアセチレンナノファイバーの配向薄膜を作製した後、再度、銀ナノ粒子の堆積薄膜を形成させました。ハイブリッドナノ薄膜の内部でポリジアセチレンナノファイバーと銀ナノ粒子は直接接触しています。また、ポリジアセチレンナノ結晶と比較して、ナノファイバーの方が優れた非線形光学特性を示すことを既に明らかにしていました [3]。

分光エリプソメトリーによる線形光学特性の計測とポンプ-プローブ分光法から得られた過渡透過スペクトル変化^{*6}（非線形成分）の複合解析により、三次非線形感受率（実部と虚部）の波長分散を評価しました。その結果、明らかに、ハイブリッドナノ薄膜における三次非線形感受率の向上が確認されました（図2）。

このような結果は、銀ナノ粒子の示す局在型表面プラズモン共鳴^{*4}の光電場増強効果（いわゆる、局在型表面プラズモン共鳴による励起増強効果）に起因するポリジアセチレンナノファイバーの三次非線形感受率の実効的な増大であると理解されます。また、これまで予測されていた理論的考察に対する初めての実験的な検証とも言えます [4]。局在型表面プラズモン共鳴の光電場増強は、銀ナノ粒子表面近傍のみで効果的で、その距離とともに急激に減少します。そのため、配向したポリジアセチレンナノファイバーとの距離をナノレベルで制御したハイブリッド化が必要となります。今回、このナノレベルでのハイブリッド化の制御に成功したとも言えます。

実際に、三次非線形感受率をハイブリッドナノ薄膜の吸収係数で補正した「性能指数」(FOM)で比較すると、ポリジアセチレンナノファイバーのランダム無配向薄膜のFOM = 2.2に対して、配向薄膜ではFOM = 6.3、ハイブリッドナノ薄膜ではFOM = 15.2と約7倍程度の増強に成功しました。

以上の研究成果は、次世代の超高速光スイッチングデバイス用の素子材料としての優れた有機系ハイブリッド非線形光学材料に対する新たな設計指針・グラウンドデザインを示唆する極めて重要な知見となります。

【今後への期待】

散乱損失の低減など、ハイブリッドナノ薄膜のさらなる構造最適化（ポリジアセチレンナノファイバーの配向度、銀ナノ粒子の導入量と接触面積の増大など）を図り、プロトタイプの「光制御-光ゲート型スイッチングデバイス」の動作確認を行い、次世代の超高速光スイッチングデバイス実現に繋がる基礎・基盤研究と位置付けられます。

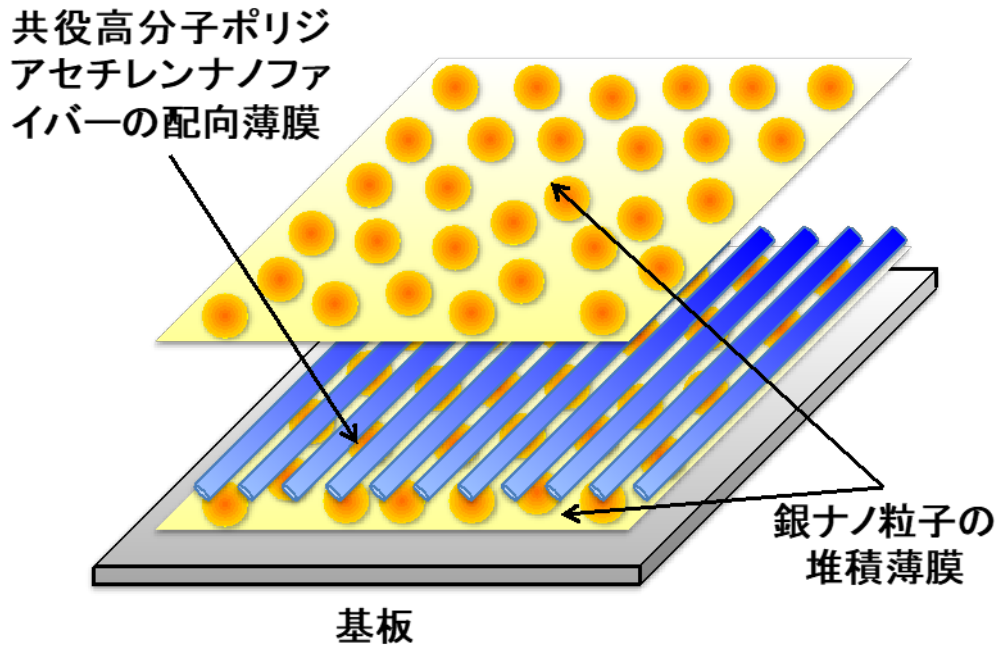


図 1 共役高分子ポリジアセチレンナノファイバーの配向薄膜と銀ナノ粒子の堆積薄膜から構成されるサンドイッチ型「ハイブリッドナノ薄膜」の構成図。銀ナノ粒子の堆積薄膜とポリジアセチレンナノファイバーの配向薄膜は、それぞれ静電吸着法と対流自己集積法により、順次、基板の上に導入・形成された。

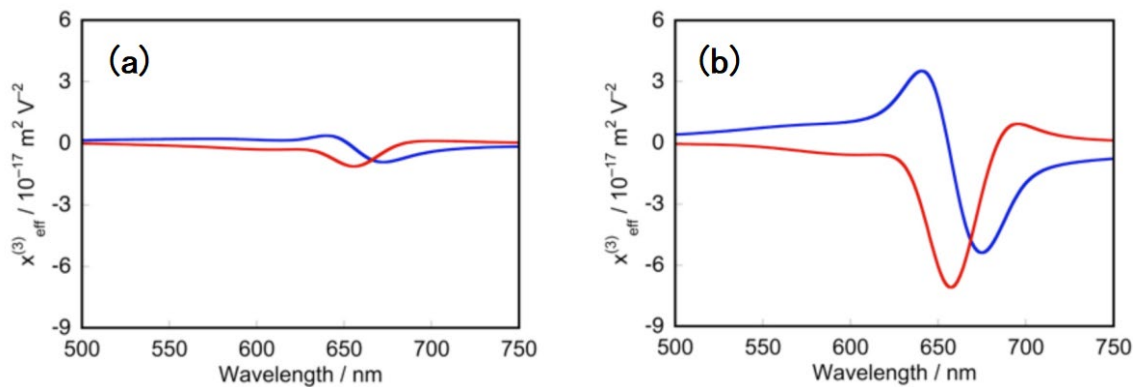


図 2 ポリジアセチレンナノファイバーのランダム無配向薄膜 (a) と「ハイブリッドナノ薄膜」 (b) の三次非線形光学感受率 $\chi_{\text{eff}}^{(3)}$ の波長分散。青色と赤色の実践は、それぞれ、 $\chi_{\text{eff}}^{(3)}$ の実部と虚部を示す。また、(a) および (b) における入射レーザー光の強度は、それぞれ、 $1.14 \times 10^{16} \text{ V}^2 \text{ m}^{-2}$ 、 $7.88 \times 10^{15} \text{ V}^2 \text{ m}^{-2}$ である。

【参考文献】

- [1] D. Dini, M. J. F. Calvete, M. Hanack: *Chem. Rev.*, **116**, 13043 (2016).
- [2] H. Oikawa, T. Onodera, A. Masuhara, H. Kasai, and H. Nakanishi: *Adv. Polym. Sci.*, **231**, 147 (2010).
- [3] H. Maki, R. Chiba, T. Onodera, H. Kasai, R. Sato, Y. Takeda, and H. Oikawa: *MRS Commun.*, **9**, 1087 (2019).
- [4] A. E. Neeves and M. H. Birnboim: *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**, 787 (1989).

【論文情報】

論文タイトル : Third-Order Nonlinear Optical Properties of Layered Type Hybridized Thin Films Consisted of Oriented Polydiacetylene Nanofibers and Silver Nanoparticles
著者 : Authors: K. Wada, T. Onodera, H. Kasai, R. Sato, Y. Takeda, and H. Oikawa
掲載誌名 : 米国化学会 The Journal of Physical Chemistry, Part C (Section C)
DOI : 10.1021/acs.jpcc.9b05665

なお、本研究は、東北大学多元物質科学研究所が参画する「文部科学省 物質・デバイス領域共同研究拠点」および物質・材料研究機構の「NIMS 連携拠点推進制度」の一貫として行われた共同研究の成果論文です。

【用語説明】

*1 共役高分子ポリジアセチレン

ジアセチレンモノマー結晶に紫外線や γ -線を照射して固相重合を誘起させると、対応する高分子であるポリジアセチレン結晶が生成する。ポリジアセチレン分子の主鎖骨格は一次元 π -電子共役構造をとっている。

*2 非線形光学感受率、非線形光学材料、三次有機非線形光学材料

レーザーのような高強度な入射光を照射すると、その物質に非線形分極が生じて、様々な非線形光学現象が出現する。非線形分極は入射光の光電場の二乗と三乗に比例した項の和で現され（より正確には、2階あるいは3階テンソル）、それぞれ二次の非線形光学項、三次の非線形光学項と呼ぶ。それぞれの項の数係数を二次あるいは三次の非線形光学感受率と言う。ここで、物質としては有機物・無機物を問わず、非線形光学感受率の高い材料を非線形光学材料と呼ぶ。すなわち、三次有機非線形光学材料とは、高い三次の非線形光学感受率を示す有機系物質から構成される非線形光学材料を指す。

*3 超高速光スイッチングデバイス、光デバイス・システム

光信号を電気信号に変えることなく、そのまま処理する技術で、超高速大容量の情報処理が可能となる。制御光の ON-OFF により光学材料の屈折率を変化させ（三次非線形光学効果）、通過する光信号を ON-OFF するものである（光制御-光ゲー

ト型スイッチングデバイス)。この光スイッチングデバイスも含めて、光回路・光導波路・光メモリー・光トランジスターなどを総称して光デバイス・システムと言う。

*4 表面プラズモン、局在型表面プラズモン共鳴

物質表面近傍における自由電子の集団的なプラズマ振動（正電荷を持つ原子核による周期的ポテンシャル格子中を負電荷の電子が自由に振動運動する状態をプラズマ状態と言う。）を量子化した物理量を表面プラズモンと呼ぶ。特に、貴金属ナノ粒子に可視光を照射した場合、誘起されるプラズマ振動のことを局在型表面プラズモン共鳴と言い、貴金属ナノ粒子の表面に増強された光電場を形成する。

*5 分光エリプソメトリー（分光偏光解析法）

直線偏光（特定の方向のみに振動している光）を対象材料表面に入射し、その反射光の偏光度変化（強度、位相）を測定する。その解析から対象材料の光学特性（屈折率）や積層構造（膜厚など）を決定する分光解析法である。

*6 ポンプ-プローブ法、過渡透過分光法（過渡透過スペクトル）

一般に、ポンプ光（励起光）を物質に照射して光学遷移を誘起させた後に、プローブ光（参照光）を用いて対応する高励起状態をモニターする分光法である。ここでは、高強度のフェムト秒パルスレーザーをポンプ光、白色光をプローブ光に用いて、励起状態の過渡的な透過スペクトル変化を測定する。

*7 性能指数

材料特性を示す物性値をその材料の作製条件パラメータや物性値の測定条件パラメータで規格化あるいは無次元化して平準化させた物性値を性能指数と言う。これにより材料特性の優劣の判断が容易になる。ここでは、三次の非線形光学感受率を光学材料の吸収係数で除した物性値を性能指数とした。その結果、共鳴・非共鳴効果を考慮することなく、光学材料ごとの非線形光学特性の増大の程度を評価することが可能となる。

*8 静電吸着法、対流自己集積法

静電吸着法とは、主に水分散液中で、水溶性高分子電解質と表面電位（ゼータ電位）を有するナノ・マイクロ粒子を基板上に交互に静電吸着させて、積層薄膜を作製する手法を言う。ここで、電解質の電荷と表面電位の符号は互いに逆であることが必要要件となる。対流自己集積法とは、基板上に集積させたいナノ・マイクロ粒子の分散液を二枚の基板（二枚の基板は互いに 10° 以下の鋭角をなす配置）の間隙に注入し、分散媒の（自然）乾燥・蒸発に伴って、分散液のメニスカスが後退する際に発生する横（接線）方向の圧着力により、集積薄膜を作製する手法を言う。

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学多元物質科学研究所

助教 小野寺 恒信 (おのでら つねのぶ)

電話 : 022-217-5645

E-mail : tsunenobu.onodera.a4@tohoku.ac.jp

物質・材料研究機構

副拠点長 武田 良彦 (たけだ よしひこ)

電話 : 029-863-5476

E-mail : TAKEDA.Yoshihiko@nims.go.jp

東北大学多元物質科学研究所

教授 及川 英俊 (おいかわ ひでとし)

電話 : 022-217-6357

E-mail : hidetoshi.oikawa.e8@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学多元物質科学研究所

広報情報室

電話 : 022-217-5198

E-mail : press.tagen@grp.tohoku.ac.jp