

河田ナノフォトニクス研究室 Nanophotonics Laboratory

主任研究員 河田 聡
KAWATA, Satoshi

当研究室では、フォトンを用いてナノ構造を直接的に制御（計測，加工，操作，観察）するためのブレークスルーとなる原理と技術の開発を行っている。フォトンは他の量子に比べて低エネルギーであるため幅広い応用が期待できる反面、回折現象によりミクロンメートル程度にまでしか絞れないという致命的欠点があった。この問題に対して、我々はナノ構造を有する金属微粒子や金属表面とフォトンとの相互作用や、周期構造を持つ非線形光学素子とフェムト秒レーザーパルスとの相互作用を利用することにより、波長の壁を克服しナノレベルの構造制御を行うことに成功している。これらの原理に基づき、特に新規な機能を発現するナノ光デバイスの開発を目指している。本年度は、有機蛍光色素と金属錯イオンを高分子中に分散させた三次元テラバイト多層光記録やマイクロレンズアレイによる三次元2光子マイクロ光造形、液晶レーザー、プラズモニックレーザーなどの研究を展開し、ナノプラズモニクス・デバイスやキラル・ナノフォトニクス・デバイス、さらにはプラズモニック・メタマテリアルの研究に着手している。

1. プラズモニックデバイス（岡本，奈良岡，櫻井，遠藤^{*3}，河田）

金属薄膜の両側の界面に1次元表面レリーフ格子を刻んだ構造であるプラズモニック結晶の分散関係を厳密結合波理論を用いて求めた。さらに、同じ理論を用いて、プラズモニック結晶における表面プラズモンの放射特性について調べた。これらの研究により、任意の格子のデューティ比、任意の格子の位相差を持つプラズモニック結晶に対して、統一的に分散関係および放射特性を説明することに成功した。さらに、2次元プラズモニック結晶の分散関係および放射特性を自動的に測定する装置を開発した。

2. 2光子還元法を用いた三次元ナノ金属構造加工（田中，武安^{*1}，Yaoyu^{*6}，中山^{*3}，河田）

フェムト秒レーザーを光源に用いた2光子還元法において、その加工分解能を向上させる手法の検討を行った。2光子還元法では、レーザー光の照射によって銀イオンを還元してナノサイズの銀微結晶を生成する。これまでの方法では、生成されたナノ結晶はレーザー照射後も成長し、最終的にはサブミクロンサイズの金属微粒子になる。そしてこの結晶のサイズが最終的な加工分解能を決める。そこでこの金属結晶の成長を制御・抑制し、金属パターンを構成する金属微粒子のサイズを微細化することで加工分解能の向上を図った。具体的には加工材料である銀イオン水溶液に銀結晶の表面に効率よく結合する界面活性剤を添加することにより、生成された金属ナノ結晶の表面を界面活性剤でコートすることで金属結晶の結晶成長を抑制した。その結果、光の回折限界を大幅に超える120nmの加工分解像度を実現した。

3. プラズモニック・メタマテリアル（田中，武安^{*1}，河田）

金属イオンの2光子還元を用いてプラズモニック・メタマテリアルの試作を行った。試作したメタマテリアルは、水晶基板上に作製した銀ナノロッドペアアレイ構造である。試作したメタマテリアルの電磁気学的な応答特性を、遠赤外FT-IR分光器によって分光計測することで評価した。その結果、16THzの中赤外周波数領域において、試作したメタマテリアルが光波の磁場成分と直接相互作用することで生じた信号を確認することに成功した。

4. 金属ナノロッドアレイによる2次元ナノイメージング（加藤，小野^{*4}，河田）

金属ナノロッドアレイを用いた拡大画像伝送が可能であることをFDTD法により示した。拡大倍率は、物体面側のアレイピッチと、像面側のアレイピッチとの比率によって決まる。高効率かつ長距離の画像伝送を実現するため、ロッドを多層化した。多層構造により個々の金属ナノロッドのプラズモン共鳴とロッド間のギャップ効果との相乗効果により高効率イメージングが可能となる。計算では、高さ50nm直径20nmの銀ナノロッドを層間隔10nmで配列させた。1層，3層，5層と層数が奇数層のとき、共鳴周波数はシフトすることなく帯域が広がることが分かった。

5. キラル・ナノフォトニクス（城田，関根^{*3}，河田）

昨年度開発したモノドメイン化した高分子安定化青色相を光デバイスとして活用するために、そのフォトニックバンド構造と電気光学応答を評価した。試料は青色相(1)の構造を反映した体心立方格子(14,32)を成しており、対応した分散関係を実験的に得ることができた。また、試料に電場を印加すると、電気光学Kerr効果により電場の二乗に比例して光変調できることを確認した。測定されたKerr定数はニトロベンゼンの50倍であり、応答速度はサブミリ秒であった。

6. 近接場ラマン分光による結晶歪みのナノスケール評価（早澤，本橋^{*5}，Tarun，齊藤^{*1}，河田）

近接場ラマン分光により次世代LSI基板として注目される歪みシリコンの表面歪み分布測定と応力解析を行った。反射型近接場ラマン分光顕微鏡を構築し、金属チップ近傍でのプラズモン励起による増強電場を利用した結晶表面における近接場歪みマッピングの報告を行った。さらなる高感度化のために、チップでの偏光解消効果を利用することで高SN比を達成した。

7. 近接場ラマン分光の高感度化（早澤，石飛，田口，池田，河田）

金属-金属のナノスケールギャップを形成することによりギャップモードのプラズモンを励起し、これを近接場ラマン分光の高感度に用いる手法を提案・開発した。提案手法では、50nm厚の銀フィルムをラジアル偏光に制御したビームを高開口数対物レンズで集光・照明する。この場合、集光表面プラズモンが励起され、集光スポット上に極めて強い増強電場が発生する。この増強電場上に金属プローブを配することで、ギャップモードのプラズモンを励起し、ギャップに存在する物質からのラマン信号が増強できることが確認された。

8. シリコン系材料の近接場ラマン分析のためのプローブの開発（小野^{*4}，田口^{*2}，本橋^{*5}，石飛^{*1}，Tarun^{*1}，早澤，河田）
 近接場ラマン分析に用いるプローブは，シリコン製AFMカンチレバー表面に金属薄膜を形成して作製する．そのため，半導体やMEMS分野で重要となるシリコン系材料の近接場ラマン分析を行う場合には，見たい試料のシリコン由来のラマンピークに加えて，プローブ自体からのラマンピークが信号に重なり，これがバックグラウンドになってシリコン系材料の分析を難しくしていた．この問題に対処するために我々は従来のプローブ作製法を改良し，シリコン製カンチレバーを熱酸化しアモルファス化した後，金属薄膜を形成した近接場ラマンプローブを開発した．その結果，プローブのシリコン由来のラマンピークが消失することを実験的に確認した．また，熱酸化を行った後でも先端径が劣化することはなく，きわめて先鋭で良質なプローブが作製できることがわかった．
9. 蛍光記録型 3次元多層テラバイト光メモリの開発（田中，鈴木^{*3}，河田）
 ロータミン B 色素分子 / 金イオン複合材料を記録材料に用いて，5 層の記録層を積層した多層光ディスクを試作した．そしてこのディスクを用いて，2 光子記録によるビット情報の記録と，共焦点蛍光ピックアップによる再生実験を行った．実験では，ディスクを回転させながらダイナミックに情報を記録・再生し，記録層間のクロストークや記録密度，各記録層からの再生信号の強度などの特性を評価した．
10. 表面プラズモンホログラフィーの効率化（加藤，小崎^{*5}，河田）
 金属表面に局在する増強エバネッセント波である表面プラズモンによりホログラムを再生する表面プラズモンホログラフィーの再生特性とホログラム構造との関係について研究を行った．誘電体レリーフホログラム上に銀薄膜を堆積した新しい構造において，約35nmの薄いホログラムであるにも拘わらず，40%を超える高い回折効率が得られることが示された．また，構造設計により白色光再生において様々な波長選択特性を制御できることも明らかになった．
11. 金属チップ増強近接場光によるアゾポリマーの光誘起表面ナノレリーフ形成（石飛^{*1}，河田）
 金属チップ先端での局在表面プラズモン共鳴による増強電場を微小ナノ光源として用いることで，光の回折限界を超えた分解能でアゾポリマーフィルム表面に隆起構造（ナノレリーフ）を誘起することに成功した．金属チップ先端では光軸方向の電場成分（Ez）が効率的に増強されるので，Ezによる光勾配力によってポリマーはチップ先端に引き寄せられ，隆起形状になったと考えられる．また，隆起形状の異方性から，ポリマーが偏光方向にも移動していることが分かった．具体的には，偏光方向のレリーフの半値幅は65nm、垂直方向は47nmであった．偏光方向へのポリマー移動は光誘起異方流動性によるものであり，Ezに比べ小さいながらも面内方向の電場成分（Ex）も増強されていることが明らかになった．
12. 金属表面近傍に配置した単一蛍光分子の双極子放射パターンと蛍光寿命測定による分子配向解析（奈良岡^{*1}，岡本）
 CdSe/ ZnS量子ドットは高い量子収率と，有機蛍光色素と比べて高い安定性をもつため，蛍光ラベル，単一光子光源，レーザー利得媒質などへの応用が研究されている．通常の蛍光分子とは異なり，CdSe/ ZnS量子ドットにおけるエキシトン光学遷移過程は結晶の対称性から結晶軸（c軸）方向には禁制となり，その結果，遷移双極子モーメントはc軸に垂直な向きの2次元平面内に縮退する．CdSe/ZnS量子ドットを各種ナノフォトニックデバイスに用いるためには，その特殊な2次元双極子を考察しなければならない．本研究では誘電体界面近傍に存在する2D双極子の蛍光放射について，蛍光のデフォーカス像測定とシミュレーションと，蛍光寿命測定を合わせて行うことで，界面からの反射場による摂動について調べた．理論との良い一致が得られ，これらの知見はナノフォトニックデバイスの発展に貢献すると期待される．

^{*1}協力研究員，^{*2}訪問研究員，^{*3}研修生，^{*4}基礎科学特別研究員，^{*5}ジュニア・リサーチ・アソシエイト，^{*6}実習生
 客員研究員

*7

Photon technology has been limited due to the diffraction of light. In Nanophotonics Laboratory, we develop the breakthrough science and technology to realize nano-manipulation of structures using photons, exceeding the classical diffraction limit. The research includes the development of theories and technologies. To manipulate (observe, fabricate, detect, analyze, and control) nanostructures, near-field optics and nonlinear spectroscopy are combined. Novel device developments, in particular nano-plasmonic devices, chiral nano-photon devices, left-handed nano-photon materials, and threedimensional nano-photon memory devices are intensively investigated.

1. Plasmonic devices

We have analysed dispersion relation of 1-D plasmonic crystal slabs, which are metallic thin films whose both surfaces are periodically corrugated, using the rigorous coupling wave analysis method. Additionally, we have calculated the radiation property of the same plasmonic crystals using the same method. From these results, we have deduced a unified explanation for the dispersion relation and the radiation property of 1-D plasmonic crystal slabs with arbitrary corrugations. We have developed an automatic measurement system both for the dispersion relation and the radiation property of 2-D plasmonic crystal slabs.

2. Two-photon reduction for fabricating three-dimensional micro/nano metal structures

We tried to improve the spatial resolution of the two-photon reduction technique which uses a femto-second ultra-short pulse laser as a light source. In the conventional system, when a high-intensity Ti:Sapphire laser is focused into a silver nitrate aqueous solution, nano-scale silver crystals are created in the focused laser beam spot. Even after stopping the laser irradiation, the created silver nano-crystals grow and become sub-micron size silver particles. The size of silver particles determines the final spatial resolution. We tried to decrease the size of the silver crystals by inhibiting their growing process in order to improve the spatial resolution. We added the surfactant molecules which adhere to the silver surface to silver nitrate aqueous solution. From the experimental results, we succeeded in realizing 120nm resolution which exceeds the spatial resolution calculated by Rayleigh criterion.

3. Plasmonic Metamaterials

We fabricated plasmonic metamaterial by using two-photon induced metal-ion reduction method. The metamaterial structure was an array of pairs of silver nano-rod, and it was fabricated on the quartz substrate. The electro-magnetic properties of the metamaterial was examined by using far-infrared FT-IR spectroscopy. In the experiment, we have successfully confirmed that the fabricated metamaterial interacted directly with the magnetic component of the far-infrared waves of 16THz in frequency.

4. Two-dimensional nano imaging using metal nanorod array

Magnification in image transfer using metallic nanorod array has been demonstrated by FDTD (finite-difference time-domain) algorithm. The magnification is determined by the ratio between array pitch at the entrance and the exit. The nanorod array is arranged in cascade with nanogap to transfer image with high efficiency and with long distance. Plasmon resonance on individual metallic nanorods at each layer and gap effect between the rods contribute to the imaging in multi-layered structure. We found that the odd number of layer enables a broadband spectrum transfer without shift of resonant frequency.

5. Chiral Nanophotoincs

We have evaluated the photonic-band structure and the electro-optic response of polymer-stabilized blue phase with the aim to utilize single crystallized technique, which was developed in last year, as optical devices. The sample formed a body-centered cubic lattice ($I4_132$) reflecting the structure of the blue phase (I), the corresponding dispersion relation of which was experimentally observed. We have also confirmed that light amplitude modulation in proportion to the square of the applied electric field was induced by the electro-optic Kerr effect. The Kerr constant was found to be 50 times larger than that of nitrobenzene, and the response speed to be sub-millisecond.

6. Characterization of nano-scale strain of crystals by near-field Raman spectroscopy

Reflection-mode tip-enhanced Raman scattering (TERS) has the advantage to characterize any samples, particularly opaque, bulk and multilayered samples. However, the background signal in reflection-mode TERS is huge due to large focus spots associated with objective lens that has long working distance. Moreover, for a multilayered and bulk sample, the Raman signal from the bulk layer interferes with the Raman signal on a thin surface layer. This unwanted bulk background signal reduces the sensitivity of the measurement and makes it difficult to get high-contrast TERS image in reflection-mode. We used Raman tensor analysis to quantify the far-field Raman intensity at different polarization states of the polarizer and analyzer at varying sample azimuth. The polarizer, analyzer and sample azimuth combination that gives minimum far-field background signals with high contrast in SERS was utilized in TERS experiment to obtain high contrast near-field Raman signal. Both the field enhancement effect and depolarized detection were considered to obtain a high signal-to-noise TERS signal. We found out that for Raman active and thin crystalline samples assembled in bulk materials, depolarization effect outweighs the field enhancement effect in getting high-contrast Raman signal.

7. Higher sensitivity in near-field Raman spectroscopy

We developed a method to achieve higher sensitivity in near-field Raman spectroscopy by using a gap-mode plasmon excitation. Illuminating a 50nm-thick silver thin film by radially polarized beam can excite focused surface plasmon polaritons, which result in an enhanced electric field. When a metallic tip is adjusted onto the enhanced electric field, gap-mode plasmon is excited, which can further boost the Raman signals of the molecules at the gap.

8. Oxidization of silicon cantilever for the near-field Raman characterization of silicon-based semiconductor

We propose a novel technique of oxidizing silicon cantilever tips to characterize silicon-based semiconductors by near-field Raman measurements. The silicon cantilever tip is thermally oxidized before the metal coating to change crystalline silicon into amorphous. This technique is aimed for the suppression of Raman scattering from the silicon tip itself that may otherwise overwhelm the Raman signal of the target sample. Using the oxidized tip, we experimentally verified that silicon Raman vibration was completely suppressed.

9. Three-dimensional optical storage

We developed multilayered optical disk which has 5 recording layers stacked on the glass substrate. As the recording material, rhodamine-B and Au(III)-ions doped PMMA material was used. We recorded bit-data onto the multi-layered 3D disk by using two-photon techniques and readout them by confocal readout techniques. We tried dynamic recording/reading test using rotating disk and examined the cross-talks between adjacent recording layers, three-dimensional recording densities, and signal intensity dependences to the recording layer position.

10. High efficient reconstruction in surface plasmon holography

We investigated the reconstruction properties of the surface plasmon holography, which is the combination of the enhanced electromagnetic waves at the metal surfaces with the evanescent holography, for its various structures. In newly designed structure with silver corrugation relief deposited on dielectric hologram, it was found that quite high diffraction efficiency more than 40 % was obtained even for shallow modulation depth of around 35 nm. By modifying dispersion relation of the structure, the color selectivity could be easily controlled for an extended white light illumination.

11. Nanomovement of azo polymers induced by metal tip enhanced near-field irradiation

A nano protrusion was optically induced on the surface of an azo polymer film by metal tip enhanced near-field illumination via light induced mass transport of the polymer. A nano protrusion with 47 nm full width of half maximum and 7 nm height was induced with a resolution beyond the diffraction limit of the light. The protrusion occurs because the film is attracted towards the tip end during irradiation by optical gradient force. At the top of the protrusion, an anisotropic nanomovement of the polymer occurs in a direction nearly parallel to the polarization of the incident light, and suggests the existence at the tip end of not only a longitudinal, i.e., along the tip long axis, but also a lateral component of the electric field of light.

12. Orientation analysis of single molecules near the metal surface by dipole radiation pattern and fluorescence lifetime measurements

CdSe/ ZnS semiconductor quantum dots (QDs) have high stability and comparable high quantum yield compared with usual organic dye molecules. Thus, QDs have attracted a great deal of interest, because they can be used as the fluorescent labels for bio-molecules, single photon emitter, gain materials for laser emissions and so on. The transition dipole moment of CdSe/ ZnS QDs is quite different from that of usual organic fluorescent molecules. According to the axially symmetric structure of Wurtzite lattice, the excitonic transitions are not allowed along the *c*-axis (dark axis) of the lattice. Wurtzite lattice structure results in two-dimensional degeneration for the excitonic transition dipole moment. In order to utilize the QDs for many kinds of photonic applications, we have to consider the particular 2D degenerated dipole moments, because the quantum yields and decay constants strongly depend on the position and orientation to the interface. Understanding the radiative decay mechanism for a single 2D dipole, near an interface, leads to the growth of the nano-scale photonic applications. In this work, we studied the fluorescence emission pattern and lifetime of single 2D dipole, placed in front of a dielectric interface, for the purpose of constructing the theoretical model for 2D dipole emissions. We adopt our theoretical concepts to the experimental results of fluorescence pattern and lifetime of single QDs. Statistical analysis for the lifetimes and emission patterns show a good agreement with our theoretical calculations. These results can be utilized for the development of nano-photonics applications.

Staff

Head

Dr. Satoshi KAWATA

Members

Dr. Takayuki OKAMOTO

Dr. Jun-ichi KATO

Dr. Koichiro SHIROTA

Dr. Takuo TANAKA

Dr. Norihiko HAYAZAWA

Dr. Nobuyuki TAKEYASU^{*1}

Dr. Yuika SAITO^{*2}

Dr. Jing FENG^{*2}

Dr. Ryo NARAOKA^{*2}

Dr. Hidekazu ISHITOBI^{*2}

Dr. Atsushi ONO^{*1}

^{*1} Special Postdoctoral Researcher ^{*2} Contract Researcher

Visiting Members

Dr. Florian FORMANEK (JSPS Fellow)

Dr. Janne SIMONEN (JSPS Fellow)

Dr. Katsuyoshi IKEDA (Hokkaido Univ.)

Dr. Katsumasa FUJITA (Osaka Univ.)

Dr. Hiroyuki WATANABE (Fuji Film Co., Ltd.)

Mr. Takayuki HAYASHI (Pulstec Ind. Co., Ltd.)

Mr. Atsushi ISHIKAWA (Osaka Univ.)

Mr. JinFeng XING

Trainees

Mr. Miyu OZAKI (Grad. Sch. Sci. Tech., Tokyo Denki Univ.)

Ms. Noriko IDA (Grad. Sch. Sci., Gakushuin Univ.)

Mr. Hirokazu IWAMOTO (Grad. Sch. Sci., Gakushuin Univ.)

Mr. Masashi MOTOHASHI (Grad. Sch. Sci., Gakushuin Univ.)

Mr. Keitarou HARADA (Gakushuin Univ.)

Ms. Youko SEKINE (Gakushuin Univ.)

Mr. Hayafumi WATANABE (Gakushuin Univ.)