

## PRESS RELEASE (2017/10/4)



北海道大学  
HOKKAIDO UNIVERSITY

北海道大学総務企画部広報課  
〒060-0808 札幌市北区北 8 条西 5 丁目  
TEL 011-706-2610 FAX 011-706-2092  
E-mail: kouhou@jimuhokudai.ac.jp  
URL: <http://www.hokudai.ac.jp>



イムラ・ジャパン株式会社総務企画部  
〒004-0015 札幌市厚別区下野幌テクノパーク2丁目3番6号  
TEL 011-898-7412 FAX 011-898-7990  
E-mail: info@imra-japan.com  
URL: <http://www.imra-japan.com/>



東京大学大学院理学系研究科・理学部 広報室  
〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1  
TEL 03-5841-0654 FAX 03-5841-1035  
E-mail: kouhou.s@gs.mail.u-tokyo.ac.jp  
URL: <https://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/>

### 照射する光の色で光電流の向きが変わる光センサーを開発

#### 研究成果のポイント

- ・照射する光の波長により光電流\*<sup>1</sup>や光起電力\*<sup>2</sup>の向きを制御できる光センサー\*<sup>3</sup>の開発に成功。
- ・金微粒子と金薄膜の各表面プラズモン\*<sup>4</sup>の相互作用が光電流の向きを決める原理を解明。
- ・インフルエンザなどの医療用簡易検査の高感度化への応用に期待。

#### 研究成果の概要

イムラ・ジャパン株式会社（代表取締役：安藤正夫）と北海道大学電子科学研究所の三澤弘明教授、上野貢生准教授の研究グループは、東京大学大学院理学系研究科の合田圭介教授と共同で、酸化チタンの薄膜と金ナノ微粒子、金薄膜を組み合わせた光センサーを開発し、照射する可視光の波長によって、流れる光電流の向きを反転させることに成功しました。この光センサーの動作原理を利用すれば、インフルエンザの診断や妊娠の判定などを現在よりも高速かつ高精度に行える簡易検査キットの開発や、高感度な光センサーの小型化に繋がるものと期待されます。本成果は、2017年10月3日（火）（英国時間）に英国科学誌「ネイチャー・コミュニケーションズ」のオンライン版に掲載されました。

#### 論文発表の概要

研究論文名：Interplay of hot electrons from localized and propagating plasmons（局在型及び伝播型表面プラズモン共鳴の相互作用を利用した光熱電子の放出制御）

著者：C. H. Hoang<sup>1,2,3</sup>、林 弘毅<sup>1</sup>、伊藤泰雄<sup>1</sup>、牛来直樹<sup>1</sup>、G. Allison<sup>1</sup>、X. Shi<sup>4</sup>、Q. Sun<sup>4</sup>、Z. Cheng<sup>5</sup>、上野貢生<sup>4</sup>、合田圭介<sup>5,6</sup>、三澤弘明<sup>4,7</sup>

（<sup>1</sup>イムラ・ジャパン株式会社、<sup>2</sup>ベトナム科学技術院物質科学研究所、<sup>3</sup>ベトナム国家大学ハノイ校、<sup>4</sup>北海道大学電子科学研究所、<sup>5</sup>東京大学大学院理学系研究科、<sup>6</sup>カルフォルニア大学ロサンゼルス校、<sup>7</sup>台湾国立交通大学応用化学科）

公表雑誌：Nature Communications (Nature Publishing Group)

公表日：イギリス時間 2017 年 10 月 3 日（火）（オンライン公開）

## 研究成果の概要

### (背景)

サイズが数～数 10 nm の金属ナノ微粒子（金，銀，アルミニウムなど）に光を照射すると，金属ナノ微粒子表面の自由電子が集団運動を起こし，金属ナノ微粒子のサイズや形状に応じて特定の色の光を放ちます。これは，局在表面プラズモン共鳴と呼ばれる現象で，金属ナノ微粒子の極めて近くの微小な空間に光を束縛し，増幅する機能を持ちます。この金属ナノ微粒子の発色は，古くは中世ヨーロッパ建築物のステンドグラスや日本の伝統工芸の江戸切子・薩摩切子などに，そして近年ではインフルエンザや妊娠の簡易検査キットなどにも利用されてきました。この光の増強効果は，金属ナノ微粒子のごく近くに存在する少数分子の光検出を可能とし，高感度バイオセンサーの開発も現在盛んに行われています。また，最近では太陽電池や人工光合成などの光エネルギー変換装置における光アンテナとしても注目を集めています。

### (研究手法)

金ナノ微粒子を酸化チタンなどの酸化物半導体基板上に配置し，可視光（波長 400～800 nm）を照射すると，酸化チタンは可視光を吸収することができませんが，金ナノ微粒子の局在表面プラズモン共鳴により，金から酸化チタン伝導体へ電子が移動します。本研究では，図 1 右上の写真に示すように，酸化チタンの薄膜層の上側に金ナノ微粒子を，下側に金薄膜を配置しました。上側の金ナノ微粒子や下側の金薄膜から酸化チタンへ電子を移動させることで，照射する波長によって光電流や光起電力の方向を反転させられるとの発想に基づく研究です。

図 1 に示すように金ナノ微粒子／酸化チタン／金薄膜電極を作用極<sup>\*5</sup>，白金を対極<sup>\*5</sup>（参照電極<sup>\*5</sup>として白金をそのまま，または Ag/AgCl 電極を使用）として電解質水溶液に接触させました。次に，可視光領域の様々な波長の光を作用極に照射して水の酸化還元反応に基づく光電流や光起電力を観測し，それらが照射波長により反転することを検証しました。

### (研究成果)

図 1 右上の写真にあるように金ナノ微粒子を酸化チタン薄膜上方の内側に配置すると，金ナノ微粒子のプラズモン共鳴波長は 650 nm に出現します。それより長い波長の赤い光を照射すると，金ナノ微粒子のプラズモンが励起され，金ナノ微粒子から放出された熱電子が酸化チタン薄膜を通り金薄膜へ流れ込みます。一方，650 nm よりも短い波長の緑色の光を照射すると，金薄膜自身の光吸収と金ナノ微粒子の強い光散乱によって金薄膜上に伝搬型表面プラズモンが誘起され，金薄膜から酸化チタン側に電子が流れ込みます。流れ込んだ電子は金ナノ微粒子を通り越して電解水溶液に到達し，赤い光を照射したときとは逆向きに電流が流れます。

これらの電流の流れを目で確認できるように，金ナノ微粒子から酸化チタン側に電子が流れるときに赤いランプ，金薄膜から酸化チタン側に電子が流れるときは緑色のランプが点灯するように電子回路を作りました。すると，図 2 に示すように，金ナノ微粒子／酸化チタン／金薄膜電極に赤色の光を照射したときは赤色のランプが点灯し，緑色の光を照射したときは緑色のランプが点灯することが確認でき，照射する光の波長によって光電流の向きが変わることを検証しました。

従来，金ナノ微粒子のプラズモンを励起することにより，金ナノ微粒子から酸化チタンへ電子が流れることは知られていましたが，本研究では，金ナノ微粒子/酸化チタン薄膜/金薄膜の構造を持つ電極を用いることで金薄膜上に伝播型表面プラズモン共鳴励起が生じ，金薄膜から酸化チタンへ電子が流れることを初めて明らかにしました。また，金ナノ微粒子のサイズや電極間に加える電圧によって，光電流の向きが反転する波長（上の例では 650nm）を制御できることも解明しました。

### (今後への期待)

現在でも、金属ナノ微粒子表面における抗原・抗体反応を利用してプラズモン共鳴波長を変化させ、色の変化により病気の診断を行う医療用簡易検査キットは広く利用されています。今後、本研究で解明された新原理を用いれば、微妙な色の変化を目で見て判断する従来の方法ではなく、非常に小さなプラズモン共鳴波長の変化でも光電流や光起電力の反転という劇的な信号の変化として検出する方法の開発が可能となります。従来と比べ、より高感度で高速な医療検査キットや、化学センサー、光センサーなどへの技術展開が期待されます。

### お問い合わせ先

北海道大学電子科学研究所 教授 三澤 弘明 (みさわ ひろあき)

TEL : 011-706-9358 FAX : 011-706-9359 E-mail : misawa@es.hokudai.ac.jp

ホームページ : <http://misawa.es.hokudai.ac.jp> (本件に関する動画を以下の URL において掲載  
<http://misawa.es.hokudai.ac.jp/movie/photoswitching.html>)

東京大学大学院理学系研究科 教授 合田 圭介 (ごうだ けいすけ)

TEL : 03-5841-4329 E-mail : goda@chem.s.u-tokyo.ac.jp

ホームページ : <http://www.goda.chem.s.u-tokyo.ac.jp>

### 【参考図】

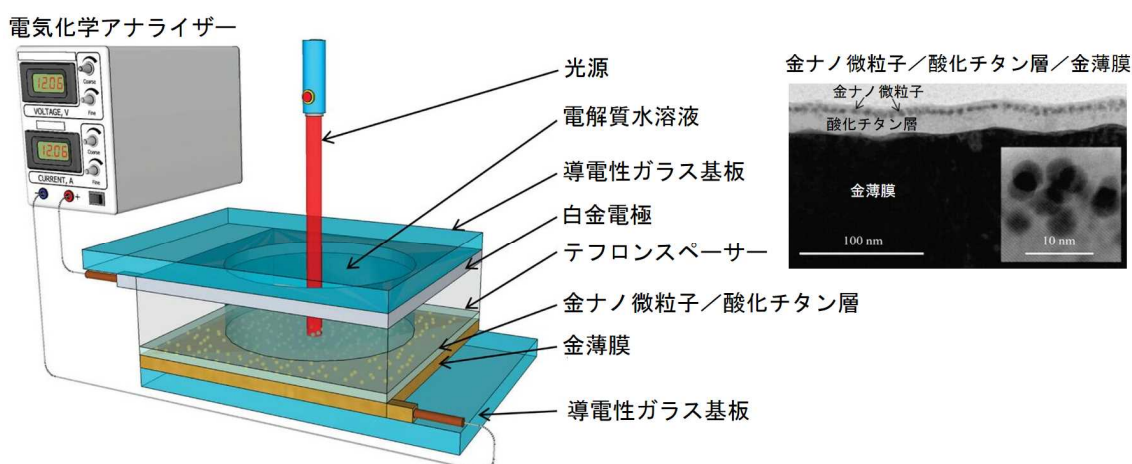
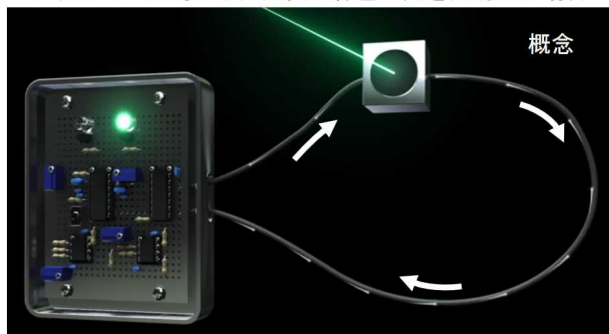


図1. 照射光の波長により発生する光電流, 並びに光起電力の向きを制御する金ナノ微粒子／酸化チタン／金薄膜電極と, それを用いた光センサーの概略図(図中右上は金ナノ微粒子／酸化チタン／金薄膜電極の透過電子顕微鏡像)

プラズモン共鳴より短波長の緑色の光を照射した場合



プラズモン共鳴より長波長の赤色の光を照射した場合

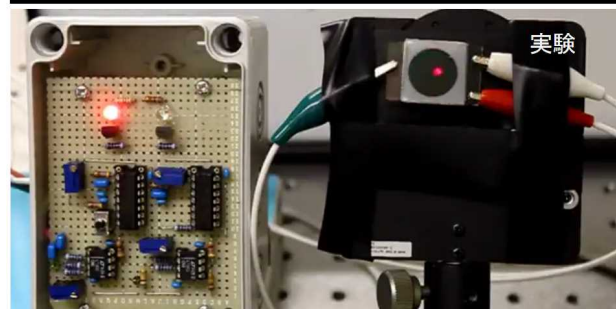
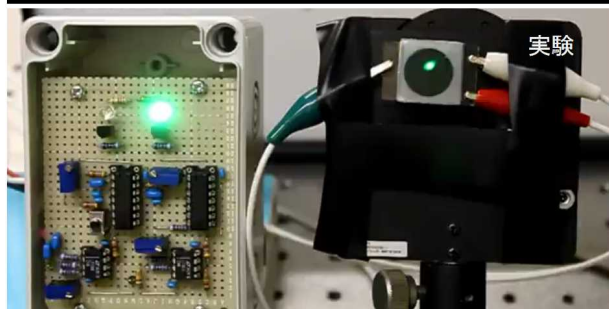
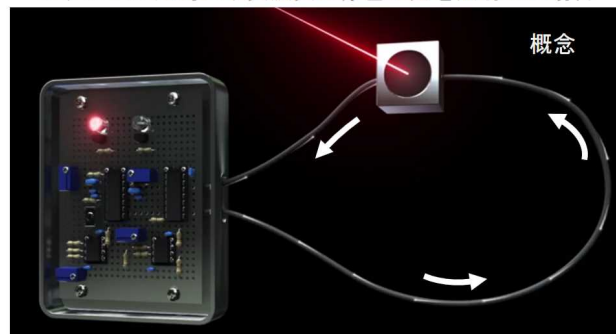


図2. 照射光の波長により光電流と光起電力の向きを制御する光センサーの原理検証（上段：概念図（図中矢印は電流の流れる向き） 下段：実験結果）

#### 【用語解説】

- \* 1 光電流 … 太陽電池や光検出器などの光電変換装置に光を照射したときに流れる電流のこと。
- \* 2 光起電力 … 起電力とは、電流を生じさせる駆動力のこと。特に、物質に光を照射することで発生する起電力を、光起電力という。
- \* 3 光センサー … 光を検出するセンサーのことで、光検出器や受光素子ともいう。
- \* 4 表面プラズモン … 金属表面の自由電子が集団的に振動して疑似的な粒子として振舞っている状態、いわゆる金属表面における電子の波のことをいう。ここでは、入射した光と電子の波が共鳴する表面プラズモン共鳴のことを指す。
- \* 5 作用極，対極，参照電極 … 電気化学の実験において、物質と電子の受け渡しを行う電極のことを作用極といい、作用極から流れ込んだ電流を電気化学アナライザーに返す極を対極という。作用極の電位を決定する際の基準となる電極を、参照電極という。