



## <自己紹介・研究紹介>

### 研究項目 A01:公募研究

#### 「有機半導体材料による双安定テラヘルツメタマテリアルの創製」

研究代表者 松井 龍之介 (三重大学)

公募研究で参加させて頂くことになりました松井です。簡単に自己紹介をさせて頂きます。

私は 1998 年に大阪大学工学部電子工学科の吉野勝美先生の研究室に卒研究生として配属されました。その後、博士号取得までお世話になることとなります。配属当時の研究室の主な研究テーマは、導電性高分子の電界発光、レーザー、光電変換、フェムト秒ポンプ・プローブ分光、強誘電性液晶自己保持膜の基礎物性、フレクソ分極、ディスコティック液晶のキャリア移動度のタイム・オブ・フライト測定、カーボンナノチューブ成長とフィールドエミッションなど、極めて多岐にわたっており、これらを横目で眺めながら広く勉強させて頂きました。また、これらにも増して吉野研究室が特に力を入れていた研究が、チューナブル・フォトニック結晶に関する研究だったように思います。国際共同研究ということで、フォトニック結晶の提唱者である John 先生や、後にポストク時代のアドバイザーとなる Vardeny 先生等が研究室を訪れられ講演される機会まであり、多くの刺激を受けました。私自身の卒研テーマは強誘電性液晶／フォトクロミック分子複合系の光誘起相転移に関するものでした。その後、非線形光学ポリマー材料としても知られるアゾ高分子にレーザー干渉露光により形成される表面レリーフ構造を利用した、あるいはコレステリック液晶の自己組織化的ならせん周期構造形成能を利用したフォトニック結晶の作製と、主にレーザー素子への応用に関する研究に携わるようになりました。当時、吉野先生を始めとし研究室メンバー面々から受けた様々な影響が、メタマテリアルといった新規研究分野へ参入するにあたってさほど躊躇無く飛び込めた原動力になっているように思います。

2004 年 3 月に博士の学位取得後、日本学術振興会特別研究員としての身分を利用して、アメリカ Utah 大学物理学科の Vardeny 先生の研究室に加わりました。学振特別研究員としての任期は残り 1 年でしたが、その後さらに 2 年お世話になることとなります。渡米当時 Utah 大では ARO グラントの支援のもと、物理の Vardeny 先生、Efros 先生、Shi 先生 (現 UC Riverside)、電気コンピュ

---



一ター工学科の Blair 先生による Metallo-Dielectric Photonic Crystal に関する共同研究が行われており、私もこのプロジェクトに参画することとなりました。この面々ならびにポスドク・大学院学生で毎週ミーティングを行っていましたが、当時議論されていた内容は、人工オパール・フォトリソグラフィを利用した金属-誘電体フォトリソグラフィ結晶の光学的性質と熱輻射特性、Ebbesen 等の報告した金属開口アレイでの異常透過 (EOT) 現象、Pendry 等の負の屈折に関するものでした。EOT 現象については渡米直前の 2004 年 3 月の応用物理学会でのシンポジウムで耳にして知っておりましたが、負の屈折に関しては当時始めて触れることとなりました。Efros 先生は Pendry の superlens の論文に否定的で、それに異を唱える内容の論文を出されるほどでしたが、実験屋の私には全く理解できず、また当時はまさか自分がそんな小難しいメタマテリアルの研究に将来携わるとは考えもしませんでした。

私にまず与えられた研究テーマの一つが、高ドーピング金属状態に転移させた導電性高分子薄膜における EOT 現象に関するものでした。手探りで研究を開始しましたが、Vardeny グループでは既に可視・近赤外での分光研究の実績があるとのことで、まずは手始めにポリチオフェンを使ってみようということになりました。ポリチオフェンのドーピングによる金属転移といっても、話には聞いたことがあるものの私には実際に取り扱った経験がなく、近赤外での実験と平行しつつまずは文献を読み漁っておりました。そのうちに、高ドーピング導電性高分子が光学的に見て金属的に振舞うにはテラヘルツ周波数まで対象周波数帯域を下げてやる必要がありそうだということに気づき、そのこととポリチオフェンよりもポリピロールが良さそうだという考えを Vardeny 先生に進言しました。普段はワンマンなところのある気質のボスもこの進言は聞き入れて下さり、この研究テーマはしばらく保留ということになりました。それからしばらくして、学会出張帰りの Vardeny 先生から、「高ドーピング・ポリピロール試料を提供して頂く話をまとめてきた」とのお話を伺った時は非常に驚いたのを覚えています。これ以降、テラヘルツ分光の専門家である Utah 大電気コンピューター工学科の Nahata 先生との共同研究がスタートしました。Nahata グループの非常に優秀な大学院生 Agrawal 君 (現 NIST) とは毎日のように実験・議論しましたが、忘れがたい貴重な財産であります。共同研究立ち上げ当時は、研究というよりも色々な交渉事に大変な思いをいたしました。ポリピロールに開口アレイを施すために共用施設のエキシマー・レーザー加工機を使用しましたが、そのメン



テナンスに精通した人物が他に無いということで、以前に解雇していた技術職員を呼び戻すなんてことまでありました。余談ですが、この頃の経験が私の英語力を大いに鍛えてくれたように思います。

Nahata グループとは共同でもう一つ面白い仕事をしました。準周期や非周期開口アレイにおける EOT 現象に関するものです。これは Vardeny 先生が SPIE で納富先生の Penrose 型 2 次元フォトニック準結晶におけるレーザー発振のご講演を聴かれ、同様の構造における EOT 現象に興味を持たれたのをきっかけに始まりました。この話を Nahata 先生に持っていったところ奇遇にも、「自分も興味があってちょうど図書館から本を借りてきたところだ」と仰りながら、バッグから準結晶に関する本を取り出されたことはよく覚えています。とは言っても、当時グループの誰も準結晶について深く知らず、私にまず課された仕事は準結晶について調べてグループメンバーにレクチャーすることでした。親うさぎうさぎの話から始まり、高次周期構造からの投影や Generalized dual method など、Penrose tiling に関する理解を皆で徐々に深め研究を進めていったことは良い思い出であり、今日の大きな糧になっています。

私がメタマテリアルに関する研究分野に興味を持ち始めたのもこの頃（2006 年の始めごろ）です。Nahata 先生が特にご興味をお持ちで、Agrawal 君からいろいろな話を聞かされたのがきっかけです。学生時代にフォトニック結晶の概念に触れた時も深い感銘を受けましたが、SRR など人工構造体による負の透磁率など、理解が深まるにつれその内容の革新性と、Pendry という研究者の偉大さに深い感動を覚えました。その頃までには上記 ARO プロジェクトも終了しており、Efros 先生の難解な話ではなく Agrawal 君から聞く話が身近に感じられたのも大きかったように思います。またこの頃、Utah 大数学科の Milton 先生というメタマテリアル研究者の存在を知りました。Pendry 先生と時をほぼ同じくしてメタマテリアルの概念に独自に辿り着いた人物です。何度かお話をする機会は得ましたが、残念ながら共同研究には至りませんでした。

私が Pendry 先生のご講演を始めて直に聴いたのは 2006 年の夏のことです。シドニーにて開催された ETOPIIM という国際学会に Vardeny 先生の代理で出席した時でした。この学会初日の基調講演をされたのが Pendry 先生と Milton 先生でした。この頃までにはメタマテリアルの何たるかもある程度は理解しており、両先生のレクチャーを楽しく拝聴することができました。この頃には、日本に帰国した後にはメタマテリアルの研究を始めてみたいなどの考えを漠然

---



と抱いていたように記憶しています。米国留学時代には SPIE や MRS などに参加し、Shalaev や Zheludev などの講演も聴くことができました。これらもメタマテリアル研究への参画を決める大きなきっかけになりました。

2007年2月末に帰国し、3月1日付にて三重大学に着任致しました。以降、他に無い独自のメタマテリアル研究を進めて行きたいとの考えから、有機機能性材料によるメタマテリアルの研究を行っています。「新たな金属元素を発見する可能性は限りなくゼロに近いが、導電性高分子による“金属”材料には無限の可能性はある」などと、ポストク時代に SPIE かどこかの学会で話した記憶があります。今までのところあまりうまく行っているとは言えませんが、地道な努力を続けて行きたいと思います。今年度からは本新学術領域研究の公募班として参画させて頂くこととなりました。恩師吉野先生からは「船頭は遠くを見て艫を漕ぐ」と教わりました。大学も厳しい状況で近視眼的な研究テーマになりがちであると自戒をこめて思いますが、メタマテリアルのような新規学術テーマに長期的な視野に立って取り組んで行きたいと考えています。少々大きいかもしれませんが、幕末維新さながらの一大革命が光物性の研究分野でまさに現在進行形で進んでいると感じています。この大事件をタイムリーに目撃している、そして自ら研究に参画させて頂いていることに望外の喜びを感じます。よろしくお願い致します。

## ＜研究紹介・自己紹介＞

研究項目 A01:計画研究イ

「構造共鳴を利用したテラヘルツ波メタマテリアルの作製と機能」

研究分担者 宮丸 文章 (信州大学)

### (1) プラズモニック結晶に関する研究

金属薄膜に光の波長と同程度の周期間隔で開口をあけたプラズモニック結晶において、ある周波数のみ、異常に高い透過性を示す“光の異常透過”現象が 1998 年に Ebbesen らによって観測された。プラズモニック結晶(図 1)における“光の異常透過”のメカニズム解明において金属表面上の“表面波”の有無や、その励起状態

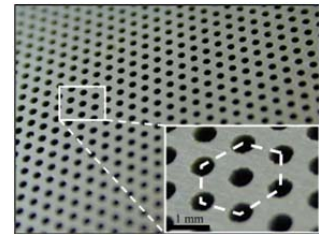


図 1. プラズモニック結晶

が問題の争点になっていた。プラズモニック結晶の研究対象となる周波数領域は、作製する結晶のサイズによって選択することができる。当時多くの研究が、波長が  $0.5\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$  の可視・近赤外領域を対象としていたのに対して、本研究テーマでは、THz 帯を対象周波数とした。波長が  $0.1\text{mm}\sim 1\text{mm}$  である THz 帯を選択することによって、試料の作製が比較的容易になり、それ故、高精度な実験が可能になり、かつ材料の選択性が広がることに着目したためである。

具体的な実験内容として、表面状態が透過特性に与える影響の詳細測定や、光の偏光状態の変化、さらには、材料の性質が金属から誘電体に連続的に変わることによる透過特性の変化を調べた。その結果、争点になって

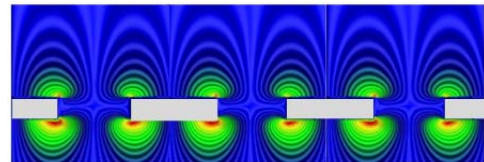


図 2. 表面波の電場分布 (灰色は金属部分)

いた金属表面に励起される“表面波”の存在を明らかにし(図 2)、かつその“表面波”が励起されるダイナミクスなども突き止めた。本研究テーマで行った幾つかの実験はテラヘルツ領域でのみ可能であったものであり、当時多くの研究が行われていた可視・近赤外領域では得ることができないものであった。

さらに、“表面波”を利用することによって、金属表面の微量物質を高感度に検出する応用展開も行った。“光の異常透過”の応用展開に関して、レーザーの効率改善、色フィルター、レンズ効果など幾つかのものが模索されていたが、実用化されたものはまだないのが現状であった。本研究テーマでは、“異常透過”のメカニズム解明を進めている際、プラズモニック結晶の表面状態によって、



透過特性が劇的に変化する特性を見つけ出した。これは“表面波”の存在を裏付ける根拠になったものであるが、その特性を逆に利用することにより、プラズモニック結晶表面上の微量物質を高感度に検出するセンサが実現できることに着目した。図3に、プラスチックフィルム

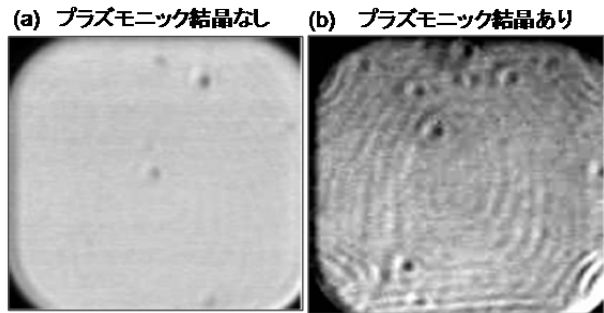


図3. プラズモニック結晶を用いたフィルム上の指紋の検出

上に付着した指紋を、プラズモニック結晶によって高感度に検出した例を示す。図3(a)は、プラズモニック結晶を用いないで試料の THz 波イメージを測定したものであるが、明確な指紋はみられない。それに対し、試料にプラズモニック結晶を貼り合わせると、図3(b)のように、明確な指紋が検出される。このような“表面波”を用いた高感度検出技術は、これまで可視光領域でフラットな金属薄膜を利用して研究・開発が行われている。しかし、それらの方法では、材料自体の性質に大きく依存しているため、利用可能な周波数が可視光領域付近に限られており、また装置自体も非常に繊細な調整と精度が必要である。それに対し、プラズモニック結晶では、開口間隔などを設計することによって対象とする周波数帯を自由に選択することができ、かつ単純に透過率を測定するだけで、微量物質を高感度に検出することができるところに、本技術の優位性がある。

## (2) メタマテリアルに関する研究

メタマテリアルに関しては、前述のプラズモニック結晶と連続する形で研究を始めた。例えば、ネジ型の開口を周期的に配置した金属構造物において、大きな光学活性を見出した。これは周期的に金属開口を配置することはプラズモニック結晶に近いが、光学活性の発現機構はこのネジ型開口が寄与しており、その意味でメタマテリアルと呼べるものと考えている。また金属開口アレイの開口径と開口の周期との関係が異常透過のピークにどのように寄与するのかを詳細に調べた結果、周期に対する開口径の大きさによって、異常透過ピークのメカニズムが表面波依存から、開口形状依存に移り変わっていく様子を観測した。開口形状に依存する透過特性は、まさにメタマテリアルと呼ぶべきものであるため、本研究結果は、プラズモニック結晶からメタマテリアルに移り変わ

る様子とそれぞれの適用範囲を明らかにしたことを意味する。

数年前から、分割リング共振器型のメタマテリアルに関する研究を始め、主なテーマとして3次元のメタマテリアルの作製を行なっている。これまで報告されているメタマテリアル研究は2次元のものがほとんどで、3次元のメタマテリアルに関する実験的な研究は非常に少ない。その理由の1つとして、2次元メタマテリアルの作製方法としてフォトリソグラフィーが利用されることが多いが、その基板材料として半導体やガラスを用い

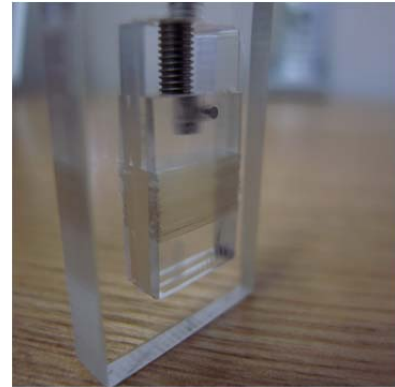


図 4. 3次元メタマテリアル

ることが多いためである。テラヘルツ領域において、半導体やガラスの屈折率は一般的に大きく、そのため、2次元メタマテリアルを積層し、3次元化する際に、層間の光学距離が波長よりも大きくなってしまい、メタマテリアルとして要求されるサブ波長の周期性が実現することができない。そこで本研究では、基板材料としてプラスチックシートを用いることにより、光学距離をサブ波長に保ちながら積層することを可能にした。その結果、数万個のユニットセルを有する3次元のバルクメタマテリアルをテラヘルツ領域で初めて作製することに成功した。メタマテリアルの3次元化により、これまで間接的な測定しかできていなかった、分割リング共振器の入射磁場による共鳴を直接観測することができるようになった。今後は、3次元メタマテリアルの特性を生かして、透磁率が有効的に負である物質と空気との界面に励起される表面波の実験的観測などを行なっていく予定である。

## ＜研究紹介・自己紹介＞

研究項目 A01:計画研究イ

「構造共鳴を利用したテラヘルツ波メタマテリアルの作製と機能」

研究分担者 宮寄 博司（東北大学）

計画研究イ分担者の宮寄です。計画研究代表者の萩行を中心としてテラヘルツ波でのメタマテリアルに関する研究を進めるとともに、遊軍的存在として各種メタマテリアル構造の理論解析の一部を担当します。簡単な自己紹介を交えながらメタマテリアルに関する研究の経緯を述べたいと思います。

萩行の誘いを受けてメタマテリアルの研究に着手したのは2007年頃と思います。それまではフォトニック結晶に関する研究を行っていました。千葉大におられた大高先生と協力して2次元周期配列誘電体のスミスパーセル放射の理論解析を担当したり、また、円柱を均一に分布させて自由な形状の光導波路を作れるUDPSという素材の提案などをしていました。萩行とは、若いころ研究会で会ったり、半導体表面のパルス放射によるテラヘルツ電磁波放射で計算を手伝ったこともあり、また、上記2次元周期配列誘電体に関する研究もあって、半ばニヤミス状態でしたが、2007年頃にPenrose格子状に配列された金属開口からの異常透過に関する計算を頼まれたのが私のメタマテリアル研究の発端です。FDTDで簡単に計算できると思ったのですが意外に手ごわくて、急遽、双極子近似に切り替えて結果を出したことを覚えています。当時はEbbesenに始まる周期金属開口の異常透過が盛んで、萩行と相談して、インコメンシュレート金属開口格子からの異常透過を双極子近似で扱うことにしました。図1は格子間隔0.5mmと0.87mmの正方格子の透過率を双極子近似で求めたもので、開口半径は0.05mmです。赤線の $SL_1+SL_3$ がインコメンシュレート格子からの透過率で、単独の正方格子 $SL_1$ 、 $SL_3$ からの透過率のピークが互いに干渉

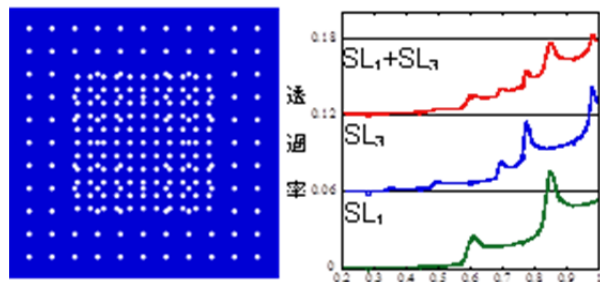


図1 周波数 (THz)

することなく現れることが分かります。この研究は2008年のスペインのメタマテリアル国際会議で発表したものですが、その後、開口サイズや金属基板の厚みの効果などを取り入れるために、日本大学郡山の神馬洋司先生の協力を



得て、現在も解析的な計算を行っています。

同じくスペインの国際会議で発表した研究に  $\text{TiO}_2$  ボックスを単層で 2 次元周期配列した系の有効誘電率と有効透磁率の計算があります。この研究も萩行と相談して始めたもので、当研究室の和泉君の協力を得て Pendry の転送行列法で計算したものです。当時、負の透磁率を得るのに Pendry の提唱による分割リング共鳴器がトレンドだったのですが、光領域では吸収が大きいため代案の素子が模索されていました。 $\text{TiO}_2$  の誘電率は THz 領域で 120 と非常に高いので、その Mie 共鳴を用いて負の屈折率を得ることを目標に萩行研究室で実験と FDTD 計算がおこなわれており、それを側面から支援しようという目的でした。図 2 (a) のように  $90 \mu\text{m}$  の大きさの  $\text{TiO}_2$  ボックスを正方格子状に並べ上面から垂直に THz 波を入射させると  $0.25 \text{ THz}$  の周波数で Mie 共鳴が起こります。このとき図 2 (b) のように電場がボックス内で渦状になり、磁場がボックス内で反転します。これにより、負の透磁率を得ることができます。また、 $0.35 \text{ THz}$  では図 2 (c) のように電場がボックス中心部で反転する別な Mie 共鳴が起こり、負の誘電率が得られます。

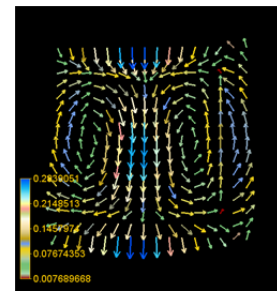
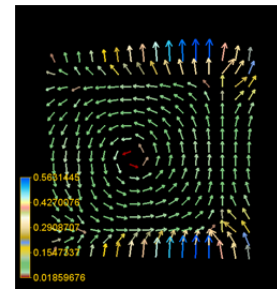
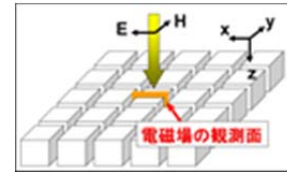


図 2 2 次元配列された  $\text{TiO}_2$  ボックス (a) と内部電場 (b)、内部磁場 (c)

3 次元では計算が大変なために、2 次元の角柱を配列した構造も計算しましたが、同様な結果を得ています。実際に負の屈折率を得るには同じ周波数で負の誘電率と透磁率を示す 2 種類のボックスか角柱を準備すればよいわけです。注目すべきは、この効果が周期性に起因するものではない事で、作製の難しい周期配列を用意する必要がない事が利点です。誘電率が高いと FDTD 計算も大変になるので転送行列法を使ったのですが、Pendry の方法では内部電場の計算精度が悪いため、中心差分を使って内部電場を求めるように改良しています。

こうした研究がきっかけとなってメタマテリアルの研究に深入りしていったわけですが、メタマテリアルで重要な点は結局は表面なのかなと最近では思い始めています。MHA にしても誘電体ボックスにしても 2 次元的な配列で従来にない機能を達成しようという事が目標なわけで、概括すれば、表面にさまざまな加工を施して従来にない機能を発揮させるメタサーフェスという考えが重要と思われる。たとえば Pendry の提唱する Spoof 表面プラズモンもこの範疇に入

ります。その意味で現在注目している研究が2つあり、カイラル系の表面波と物材機構の宮崎が提唱するナノシートプラズモン共振器(NPC)です。

表面波の問題は Kats による論文があり、負まで含めた一般の誘電率と透磁率を持つ系の界面波のダイヤグラムが与えられています。表面波においても、負の屈折率問題と同様に、電磁波のエネルギーの進行方向と波数ベクトルの方向が違う場合が現れており、Kats らはこれを左手系表面波と呼んでいます。我々はこれをカイラル系に拡張した場合どのようなダイヤグラムが得られるかに関する研究を行っています。カイラル系の表面波の問題は、萩行も表面・低次元伝搬波の特性解明を計画研究に入れており、また、北野もカイラル真空などの概念を提唱しているので、このプロジェクトの重要な課題です。一般にカイラル系では電磁場はカイラルパラメータ  $\gamma$  を用いて

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} + i\gamma \mathbf{B}, \quad \mathbf{H} = i\gamma \mathbf{E} + \mathbf{B} / \mu$$

と書けます。パラメータ  $(\varepsilon_1, \mu_1, \gamma_1)$  と  $(\varepsilon_2, \mu_2, \gamma_2)$  をもつ半無限の系を接触させたとき、その接触面に局在する表面波に興味があるわけですが、パラメータが増えるために結果は簡単ではありません。一例として、真空に接する半無限平坦カイラル表面で の場合

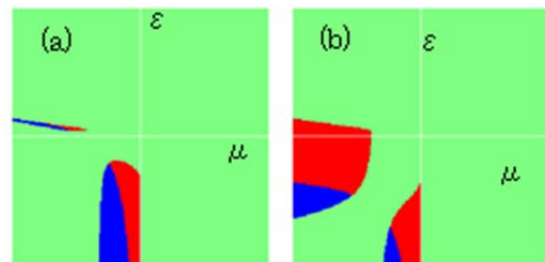
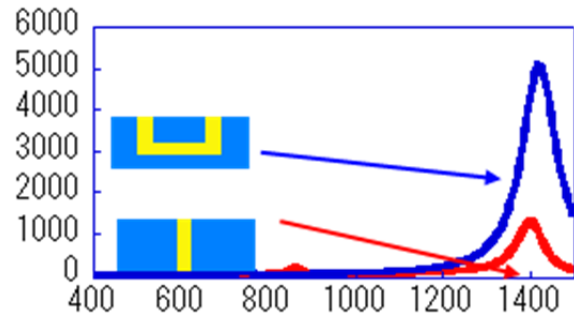


図3 カイラル系の表面波  
(a)は右円偏光, (b)は左円偏光

のダイヤグラムを図3に示します。縦軸と横軸は誘電率と透磁率を表し、その範囲は です。赤は右手系表面波の存在領域、青は左手系表面波の存在領域を表します。右円偏光と左円偏光で存在範囲が違います。また、真空の代わりに透磁率を  $-1$  とするとダイヤグラムはガラッと変わります。現在これらの点について数値的・解析的にその物理的な意味を調べています。また、接触面に周期的な変調が加わる場合のダイヤグラムについても興味を持って研究を進めています。

ナノシートプラズモン共振器 (NPC) については、境界要素法の研究で当研究室を卒業した黒川君が物材機構の宮崎の下にポスドクで移り、境界要素法で計算を行った経緯もあり、メタマテリアル以前から関心を持っていました。また、メタマテリアルの概念が出てきてからは、その表面版のメタサーフェスとして注目を集めています。当研究室でも黒川君の研究を引き継いで宮崎と共同研究を進めており、江部君がさまざまな形状のナノシート共振器でその電場増

強の特性を研究しています。図4はその一例で、深さ40nm幅30nmのコの字型のNPC(導波路幅3.3nm)に垂直に電場が入射した時の表面での電場増強度(青線)です。基板は110nmの厚さのAuで、導波路はSiO<sub>2</sub>で埋めら



れています。長さ110nmの同じ導波路幅をもつ開口系NPC(赤線)に比べて4~5倍の電場増強度が得られています。片端閉鎖型のNPCについても同様な計算を行っており、長さ40nmのNPCで同程度の電場増強度を得ております。

計算に用いた境界要素法はFDTD法に比べて世間的にまだ馴染みが薄く、それほど盛んには用いられておりませんが次の利点があります。FDTD計算でAuのような伝導度の良い金属の系を扱う場合、表面プラズマ振動がなかなか減衰せずいつまでも残るので計算時間がかかります。一方、境界要素法ではプログラムは複雑になりますが、周波数領域で計算を行うために計算の効率は上がります。また次元も低下しますのでメモリーの節約にもなります。ただし、上記の計算は孤立系で行っているために、系を周回する表面プラズモンの効果を取り除いておりませんので、基板が半無限系の場合や周期的にNPCが配列されている場合には対応していません。これらについては現在、方法論を開発中であり、近い将来ご報告できると思います。

自己紹介ですが、私自身としてはフォトニック結晶の研究畑出身なので、メタマテリアルもある意味でフォトニック結晶を含んでその発展的拡張と捉えています。これは世間的な見方とは異なりますが、理論を扱っている以上、遊軍的にいろいろな分野に首を突っ込む習性があり、物事をできるだけ広く捉えたいと思っています。この新学術領域の提案でも理論班と称する不特定集団があちこちに出没して研究を活性化する役割の一部を期待されています。私自身も現在は境界要素法に集中している状態ですが、元来、解析的方法やFDTD法、転送行列法などのさまざまな計算手法に興味がありますので、その意味でも、少しでも皆様のお役に立てれば幸いと存じます。