

平成 30 年 5 月 11 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17530

研究課題名(和文) 金属インクで作製するマイクロ構造とナノ構造を併せ持ったテラヘルツ発生体

研究課題名(英文) Terahertz emitter combining microstructures and nanostructures made of metal ink

研究代表者

加藤 康作 (Kato, Kosaku)

大阪大学・レーザー科学研究所・特任研究員

研究者番号：40751087

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：テラヘルツ波に共鳴をもつマイクロ構造と光に共鳴をもつナノ構造を併せ持ったテラヘルツ発生体を作製しその特性を調べた。銀ナノインクを合成石英基板に塗布して焼結することで、自発的に形成されたランダムな金属ナノ構造を表面にもつ銀薄膜を作り、その後この一部をレーザー加工で削り取って大きさ数十 μm の分割リング共振器構造を作製した。フェムト秒レーザーパルス照射を照射し放出されるテラヘルツ波のスペクトルにはピークが現れ、その周波数はリングの大きさや向きによって変化した。このピークの周波数はテラヘルツ波時間領域分光法で測定した透過スペクトルから得たリングの共鳴周波数とおよそ一致することが確かめられた。

研究成果の概要(英文)：We fabricated terahertz emitters combining microstructures resonating with terahertz waves and nanostructures resonating with light, and investigated their properties. A film with spontaneously formed nanostructures was made by coating a fused silica substrate with a silver nano-particle ink and baking it. By removing part of this film with laser machining, split ring resonators with a size of several tens micrometers were fabricated. Peak frequencies in the terahertz spectra emitted by femtosecond laser pulse irradiation depend on the size and direction of the ring, and are confirmed to be near the resonant frequency of the ring measured by terahertz time-domain spectroscopy.

研究分野：レーザー分光

キーワード：テラヘルツ波 金属インク プラズモン共鳴 メタマテリアル

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ構造にフェムト秒レーザーを照射すると、プラズモン共鳴による電場増強効果により大きな非線形分極が生じてテラヘルツ波が発生することが報告されており[引用文献①,②]、新たなテラヘルツ波源として研究されている。しかし、微細加工技術を用いた金属ナノ構造作製には高価な装置と多くの工程が必要で、大面積の試料を作製するのが困難であった。近年我々のグループの研究により、プリンティッドエレクトロニクスに用いられる金属ナノインクを基板に塗布して適切な温度で焼成するだけで、光に対してプラズモン共鳴をもつ凹凸のナノ構造が表面に自発的に形成され、これにフェムト秒レーザーを照射するとテラヘルツ波が放射されることが明らかになった[引用文献③]。

2. 研究の目的

上述のように、金属ナノインクを用いると光に共鳴をもつナノ構造を容易に形成することができる。一方、テラヘルツ波は波長が数百マイクロメートルと可視・近赤外光に比べて長く、電磁波の波長と同程度の人工的な構造をもつ「メタマテリアル」を比較的作製しやすいことから、多くのメタマテリアルの原理実証実験がテラヘルツ帯で行われている[引用文献④]。金属ナノインクはテラヘルツ帯に共鳴をもつメタマテリアルの作製にも用いられている[引用文献⑤]。そこで、ナノ構造が自発的に形成される温度で焼成したインクを用いて人工的なマイクロ構造を作製することで、光とテラヘルツ波の両者に共鳴する構造を作ることができる。このような構造にフェムト秒レーザーを照射すると、生じる非線形分極は両者の影響を受け、特にマイクロ構造のテラヘルツ帯での共鳴は発生するテラヘルツ波のスペクトルに反映されると予想される。ナノ構造に比べ、マイクロ構造はレーザー加工などを用いることで望みの形状を作製しやすく、これを通じて発生するテラヘルツ波のスペクトルを制御できると期待される。本研究ではこのようなマイクロ構造とナノ構造を併せ持った金属試料を作製し、マイクロ構造の共鳴周波数が発生するテラヘルツ波のスペクトルに反映されることを実証した。

3. 研究の方法

(1) 試料作製

金属インクとしては ULVAC 製の銀ナノインク Ag1TeH を用いた。このインクは溶媒中に直径 3-7 nm の銀ナノ粒子が分散したもので、室温では粒子表面が界面活性剤で覆われておりナノ粒子同士が凝集することを防いでいる [引用文献⑥]。このインクを加熱すると界面活性剤が分解され粒子が焼結されて金属膜が形成されるが、このときの加熱温度を 220°C 前後にすると表面にナノ構造ができレーザー照射時にテラヘルツ波が放射されることがこれまでの研究から分かっている [引用

文献③]。そこで、このインクを合成石英基板上に滴下しスピコートした後、大気中で 220°C で加熱することでナノ構造を表面にもつ銀薄膜を形成した。その後、この薄膜を自動ステージ上に置いて、チタンサファイア再生増幅器(Spectra-Physics 製, Solstice)から出たフェムト秒レーザーパルスを集光照射しながら動かすことで薄膜の一部を削り取り、テラヘルツ帯に共鳴をもつ分割リング共振器(Split Ring Resonator, 略称 SRR)型のマイクロ構造の配列を作製した。作製した試料のうちの一つの光学顕微鏡写真とそのうち SRR 部分を拡大したもの、さらに SRR の一部を拡大した電子顕微鏡写真をそれぞれ図 1(a) (b) (c) に示す。このように、マイクロメートルオーダーの大きさをもつ SRR 構造[図 1(a) (b)]の中にナノメートルオーダーの凹凸構造[図 1(c)]が形成できていることが確かめられた。作製後に SRR のテラヘルツ波帯における共鳴周波数を調べるために、テラヘルツ波時間分解分光装置 (Advantest 製, TAS7500) を用いてテラヘルツ波透過率を測定した。

(2) レーザー励起テラヘルツ波放射実験

チタンサファイア再生増幅器(Spectra-Physics 製, Solstice)から出る、中心波長 800 nm、パルス幅 50 fs、パルスエネルギー 100 μJ の光パルスを p 偏光で入射角 45 度にて試料へ照射した。反射方向に発生したテラヘルツ波を (110)-ZnTe 結晶中に集光し、電気光学サンプリングによって電場波形を検出した。テラヘルツ波が空気中の水蒸気に吸収されるのを防ぐために、テラヘルツ波の発生から検出までの光学系は乾燥空気によ

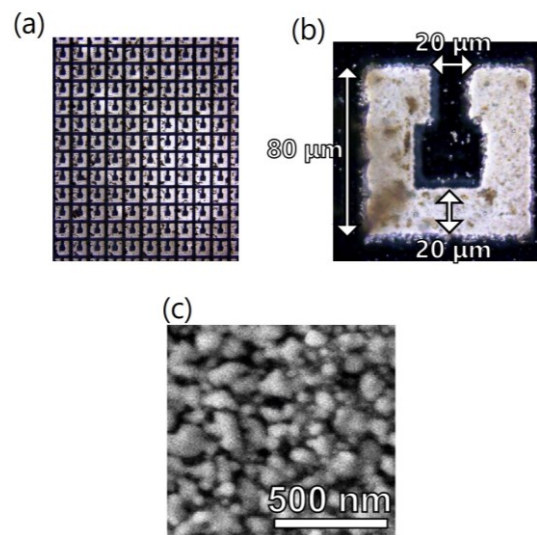


図 1 銀ナノインクで作製した分割リング共振器(SRR)型マイクロ構造配列の光学顕微鏡像(a)とそのうち一つの SRR の拡大図(b)、および SRR 表面の電子顕微鏡像(c)。電子顕微鏡像にはインクの焼結で自発的に形成されたナノメートルオーダーの凹凸が見える。

ってページした。テラヘルツ波放射の観測は上述の SRR 型マイクロ構造をもつ試料に加え、比較のために銀ナノインクを焼結しただけでマイクロ構造の加工をしていない試料についても行った。

4. 研究成果

図 2(a)はテラヘルツ電場の向きが SRR のギャップと垂直[図 2(a)右上の挿図参照]などときの試料のテラヘルツ波透過率である。0.5 THz と 1.2 THz 付近で透過率が減少しており、これが SRR マイクロ構造のテラヘルツ波に対する共鳴周波数に相当すると考えられる。この試料にフェムト秒パルスを入射面が SRR のギャップの向きと垂直になるように照射したとき[図 2(b)右上の挿図参照]に発生したテラヘルツ波のパワースペクトルを図 2(b)の実線で示す。比較のため、SRR 構造を形成していない銀ナノインク薄膜から同様の励起条件で放射されたテラヘルツ波のスペクトルを破線で示す(両者とも最大値を 1 として規格化した)。SRR 構造をもつ試料ではテラヘルツ波透過率測定[図 2(a)]で共鳴が

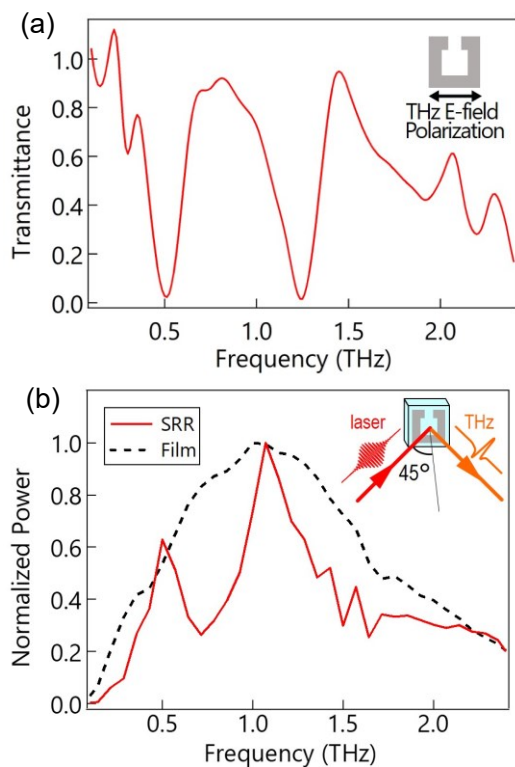


図 2 (a)SRR 構造をもつ銀ナノインク試料のテラヘルツ波透過率。テラヘルツ電場の向きは右上の挿図のように SRR のギャップに垂直。(b)フェムト秒レーザー励起で試料から放射されたスペクトル。実線と破線はそれぞれ SRR 構造ありと無しの銀ナノインク薄膜の結果。SRR の向きは右上の挿図のように励起レーザーの入射面がギャップの向きと垂直になるようにした。スペクトルは最大値を 1 として規格化されている。

見られた 2 つの周波数の付近でピークをもっていた。このようなピーク構造は SRR 無しの試料では見られないことから、SRR 型マイクロ構造を作製したことによる効果であると言える。また、異なる大きさの SRR を作製すると共鳴周波数が変化するのに合わせて放射されるテラヘルツ波のスペクトルのピークも変わることも確認された。一方、インクの焼結温度が適切でなくインク表面のナノ構造が十分に形成されないとテラヘルツ波が発生しなくなることが確かめられており、今回観測されている結果はナノ構造とマイクロ構造の両者が関与しているものであると言える。以上の成果の一部は国内および国際学会で発表されており、現在雑誌論文への掲載に向けて準備を進めている。またテラヘルツ波発生の更なる効率化に向けて、金属ナノ構造からのテラヘルツ波発生過程の波長依存性や試料温度依存性などの基礎研究も行っており、こちらについても発表に向けて成果をまとめているところである。今後行いたい実験として、二波長励起によるテラヘルツ波発生が挙げられる[引用文献⑦]。この手法では波長 800 nm の光パルスとその 2 倍波の波長 400 nm の光パルスを同時に試料へ照射することで光電場の試料面に平行な方向の対称性を破ることができ、マイクロ構造での共鳴を 1 波長励起に比べ多様に起こすことができると考えられる。

<引用文献>

- ① G. H. Welsh, N. T. Hunt, and K. Wynne, "Terahertz-pulse emission through laser excitation of surface plasmons in a metal grating," *Phys. Rev. Lett.* 98, 26803 (2007).
- ② D. K. Polyushkin, E. Hendry, E. K. Stone, and W. L. Barnes, "THz generation from plasmonic nanoparticle arrays," *Nano Lett.* 11, 4718 (2011).
- ③ K. Kato, K. Takano, Y. Tadokoro, and M. Nakajima, "Terahertz wave generation from spontaneously formed nanostructures in silver nanoparticle ink," *Opt. Lett.* 41, 2125 (2016).
- ④ 堀越 智 (編), 萩行 正憲, 田中 拓男, 高野 恵介, 上田 哲也, "図解 メタマテリアル -常識を超えた次世代材料-, " 日刊工業新聞社 (2013).
- ⑤ K. Takano, T. Kawabata, C.-F. Hsieh, K. Akiyama, F. Miyamaru, Y. Abe, Y. Tokuda, R.-P. Pan, C.-L. Pan, and M. Hangyo, "Fabrication of terahertz planar metamaterials using a super-fine ink-jet printer," *Appl. Phys. Express* 3, 16701 (2010).
- ⑥ M. Oda, M. Ohsawa, K. Tei, S. Hayashi and Y. Hayashi, "Individually dispersed nanoparticles formed by gas evaporation method and their

applications,” 2008 International Conference on Digital Printing Technologies (Society for Imaging Science and Technology, 2008) p. 375.

- ⑦ J. Dai and X. C. Zhang, “Terahertz wave generation from thin metal films excited by asymmetrical optical fields,” Opt. Lett. 39, 777 (2014).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

- ① 加藤康作, 高野恵介, 田所譲, ファン タン ニャ コア , 中嶋誠, “金属インク上に自発的に形成される複雑なナノ構造からのテラヘルツ波放射,” 「レーザー研究」 45, 153–157 (2017). 査読有.
- ② Kosaku Kato, Keisuke Takano, Yuzuru Tadokoro, Thanh Nhat Khoa Phan, Makoto Nakajima, “Terahertz pulse generation from metal nanoparticle ink”, Proc. SPIE 10030, 1003005-1–1003005-6 (2016). 査読無, DOI: 10.1117/12.2247769

[学会発表] (計5件)

- ① Thanh Nhat Khoa Phan, Kosaku Kato, Keisuke Takano, Masashi Yoshimura, Hiroshi Azechi, Makoto Nakajima, “Enhanced Terahertz Emission from Micro Split Ring Resonator Fabricated from Nanoparticles,” 第5回豊田理研ワークショップ「スピン秩序の動的光制御」, 2017年.
- ② Thanh Nhat Khoa Phan, Kosaku Kato, Keisuke Takano, Masashi Yoshimura, Hiroshi Azechi, Makoto Nakajima, “Enhanced Terahertz Emission from Micro Structure Fabricated from Silver Nanoparticles,” The 6th Advanced Lasers and Photon Sources Conference (ALPS'17), 2017年
- ③ Thanh Nhat Khoa Phan, Kosaku Kato, Keisuke Takano, Masashi Yoshimura, Hiroshi Azechi, Makoto Nakajima, “Terahertz Generation from Split Ring Resonator Array Fabricated from Silver Nano-Particles,” 第64回応用物理学会春季学術講演会, 2017年.
- ④ Kosaku Kato, Keisuke Takano, Yuzuru Tadokoro, Thanh Nhat Khoa Phan, Makoto Nakajima, “Terahertz pulse generation from metal nanoparticle ink”, 『SPIE/COS Photonics Asia 2016』, 2016年
- ⑤ Takashi Kashihara, Kosaku Kato, Keisuke Takano, Marjan Akbari, Teruya Ishihara, Masashi Yoshimura, Makoto Nakajima, “Terahertz radiation from nano-porous gold by

irradiation of femtosecond laser pulses,” The First A3 Metamaterials Forum, 2016年.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 康作 (KATO, Kosaku)

大阪大学・レーザー科学研究所・特任研究員

研究者番号: 40751087