

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 1 日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760056

研究課題名（和文） 大面積可視メタマテリアルシートの作製と負屈折現象の実証

研究課題名（英文） Fabrication of large-scale metamaterial sheet for negative refraction

研究代表者 青木 画奈（AOKI KANNA）

神戸大学・自然科学系先端融合研究環重点研究部・助教

研究者番号：90332254

研究成果の概要（和文）：肉眼で認識出来るほどの負屈折現象を発現する為には、大面積メタマテリアルが不可欠で、その実現のためには、メタマテリアルの基となる人工原子構造をナノスケールで正確に一括大量生産する技術を開発する必要がある。本研究は、材料の磁氣的性質の違いを利用した、人工原子構造を一括大量生成する磁場センブリ法を新たに提案・確立した。人工原子構造を構成する部品の大さ、磁氣的性質、バックグラウンドの磁化率を制御することにより、任意形状の人工原子構造を作製可能であることを解析的に予測し、実験結果と良く一致することを確認した。また、磁場アセンブリ法で形成され得る人工原子構造の共鳴波長を数値計算により検討した。その結果、約 $4\ \mu\text{m}$ ～ $600\ \text{nm}$ の近赤外から可視に渡る領域で共鳴波長を可変制御出来ることが分かった。

研究成果の概要（英文）：Technologies for bulk fabrication of unit components of metamaterial is indispensable for realization of large-scale metamaterial sheet which enables us to observe negative refraction with naked eyes. In this project, magnetic assembly technique which utilizes differences of magnetic responsiveness of various materials to external magnetic field is developed. Relationship between self-assembled unit structures and component's sizes and magnetic susceptibilities are analytically predicted. Experimentally obtained structures were well coincident with numerical predictions. The wavelength-scaling strategies of a unit structure between near-infrared to visible wavelengths are numerically investigated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学/工学基礎・応用光学・量子光工学

キーワード：磁場アセンブリ、プラズモン、自己組織化、メタマテリアル

1. 研究開始当初の背景

光、すなわち電磁波に対する物質の屈折率 n は、物質中の電子雲が電磁波の電場成分によって、電場方向に振動させられ分極する程度（=誘電率、 ϵ ）と、磁場成分によって、原子核の磁気モーメントが磁場に振動させられる程度（=透磁率、 μ ）によって決まり、 $n = \sqrt{\epsilon\mu}$ という関係がある。 ϵ と μ が共に負に

なれば、屈折率は負の値を示す。このような物質に光が入射した場合、従来の常識とは逆の角度方向に光は伝搬する。しかし、自然界には ϵ と μ が共に負になる物質は未だ確認されていない。

金、銀、銅は可視領域で $\epsilon < 0$ の値を持つ。コイルに電流を流すと中心に磁場が発生するように、これらの金属を用いて、光の電場

に感応して回転する電場を発生し、その結果、新たな磁場成分を生み出すような人工原子構造を作ることができれば、その人工原子構造を無数に埋め込んだ材料は巨視的に負の ϵ と μ を持ち、結果として負の屈折率を実現することができる。このような新奇な光学応答性を示す人工機能性材料は、従来の自然現象を超越したという意味を持つ「メタ」という接頭語を付けて、メタマテリアルと呼ばれている。また、金属微細構造が入射光の電場に感応して生じる回転電場モードは、金属表面において自由電子が集団振動するプラズモン共鳴と呼ばれる現象に由来するので、人工原子構造は換言すると、プラズモン共鳴構造体である。

無数の原子が密に集まって物質を構成するように、メタマテリアルを構成するには人工原子構造が無数に必要な。光に対して機能する人工原子は、サブミクロン・ナノスケールの構造精度が要求されるため、このレベルの精度と経済性を両立しながら大量生産する技術はなかった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、メタマテリアルを構成する人工原子としてのプラズモン共鳴構造を、精度良く一括して大量に作製し、それを基に大面積メタマテリアルシートを実現する技術確立し、肉眼で確認できる負屈折現象を発現させることである。具体的には、材料の磁氣的性質の違いを利用した磁場アセンブリ法による共鳴構造形成、およびシート内における共鳴構造の3次元配列技術の開発を行う。また、数値計算により共鳴構造の構造パラメータと動作波長との関係を明らかにすることを目的とした。これらの知見を総括し、肉眼で負屈折現象を確認できる大面積可視メタマテリアルシートを実現することを最終目的とした。

3. 研究の方法

プラズモン共鳴構造作製法の確立と設計法の確立の2つの研究要素を平行して進めた。

(1)磁場アセンブリ法の原理

常磁性体と反磁性体の微粒子が混在する系に平行磁場を印加した状態での微粒子間に働くクーロンポテンシャルについて考慮する。磁気モーメント m_{core} を持つ半径 r_{core} の微粒子の赤道上周圍を、 N 個の磁気モーメント m_i 、半径 r_i の微粒子が取り囲む場合、中心球と円環を形成する球の間に働くクーロンポテンシャルは式(1)で表される。 μ_0 は真空の透磁率である。常磁性体と反磁性体は外部磁場を印加すると、前者は外部磁場方向に平行、後者は反平行の磁気モーメントを発現する性質を持つ。従って、前述の構造が同種磁性

$$U_{att} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\mu_0} \frac{m_{core}m_j}{(r_{core} + r_i)^3} \quad (1)$$

材料で構成される場合は、 $U_{att}>0$ となり、微粒子同士は反発するため、自発的にそのような構造が形成されることはないが、異種磁性材料で構成される場合は、 $U_{att} < 0$ となり、実際に構造が形成され得る。

異種磁性材料同士で構造を形成する場合も2種類考えられる。中心球が常磁性体、円環が反磁性体の場合、反磁性体の磁化率の絶対値は常磁性体のそれの2桁以上小さいので、反磁性体同士に働くクーロンポテンシャルは無視できるほど小さく、微小球が密に並んだ円環を形成する(図1(a))。

一方、中心球が反磁性体、円環が常磁性体球の場合、円環内の常磁性球同士の反発は無視できないほど大きいため、式(1)に加え、式(2)の反発力を考慮する必要がある。 m_i 、 m_j

$$U_{rep} = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{4\pi\mu_0} \frac{m_i m_j}{d_{ij}^3} \quad (2)$$

は円環内の i 番目、 j 番目の微粒子の磁気モーメント、 d_{ij} は i 番目と j 番目の粒子環距離である。この場合、式(1)と(2)の和が極小値を示す構造が自発的に形成される。この際、円環内の常磁性球同士は互いに反発しあう結果、自発的に等間隔に配列するため、対称性の高い構造が形成される(図1(b))。

本研究ではこのような土星状の共鳴構造を磁性流体中で形成するため、構成微粒子の

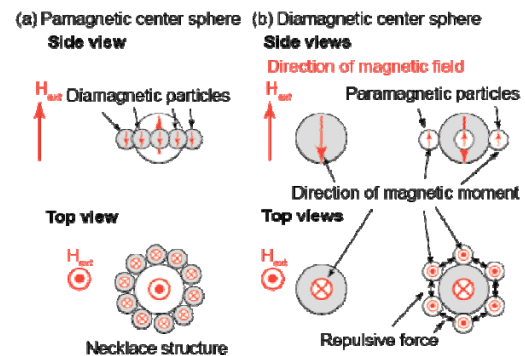


図1 磁場アセンブリ法における自発的土星状プラズモン共鳴構造形成機構の概要。

(a)中心球=常磁性球、(b)中心球=反磁性球。

磁気モーメントは、バックグラウンドである磁性流体の磁化率に依存して、式(3)で示される可変な値を持つ。ここで μ_f は磁性流体、 μ_i は微粒子の磁化率、 μ_j は微粒子のみかけの磁化率、 V_i は微粒子体積、 H_{ext} は外部磁場強度である。従って、磁性流体濃度や外部磁場強度を制御することで、微粒子の磁気モーメン

$$m_i = 3 \frac{\mu_i - \mu_f}{\mu_i + 2\mu_f} V_i H_{ext} = \bar{3} \mu_i V_i H_{ext} \quad (3)$$

トを任意の値に設定可能で、任意の土星状構造を得ることが可能である。

(2) 磁場アセンブリ法によるプラズモン共鳴構造一括作成技術の確立

図1に示した土星状構造を金、銀、銅などで形成すると、プラズモン共鳴構造として機能し、構造を構成する微粒子の大きさや数を変化させることで、共鳴波長を比較的容易に制御できることが知られている。これらの金属は反磁性体であるが、その磁化率の絶対値は極めて小さく、磁場で操作するには、テスラオーダーの強磁場を発生する大型設備が必要となる。本研究では、常磁性球や、上記金属よりも磁化率の絶対値が大きい反磁性体球表面を金属で被覆し、これらを磁性流体に分散させた状態で外部磁場を印加する方法を採った。これにより、数十エルステッド

(10,000エルステッド=10,000 Gauss=1 Tesla)

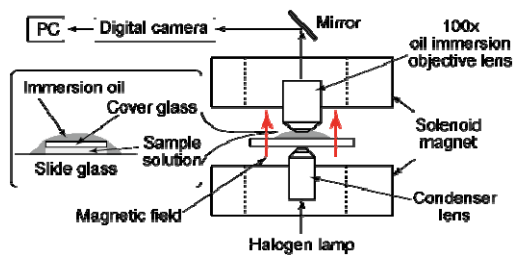


図2 光学顕微鏡を備えた磁場アセンブリ装置の概略図。

程度程度の弱磁場での微粒子操作を可能にした。微粒子の外部磁場に対する応答性を観察するために、ソレノイドコイル内に光学顕微鏡を構築し、磁場印加に対する微粒子の応答を即時観察できるシステムを構築した(図2)。

(3) 数値計算による構造設計および光学特性解析

任意のプラズモン共鳴構造を創製するための設計指針を確立することを目的とし、所定の条件下で自発的に形成される人工原子構造を、構成要素となる微粒子の大きさ、磁性流体濃度、磁化率をパラメータとして解析的に求め、実験値と比較した。各材料の磁化率は磁気特性測定装置(MPMS-XL7, Quantum Design)で測定した。

共鳴構造の金被覆微小球の数、微小球の大きさ、微小球が形成する円環直径などのパラメータと光学特性との関係を、時間領域差分法(Finite-Difference Time-Domain, FDTD)を用いて解析した。

4. 研究成果

(1) 磁場アセンブリ法による共鳴構造形成技術の確立

磁場アセンブリ法により形成した一連の円環共振器構造を図3に示す。円環構造を構成する微小球サイズ、磁気的性質、バックグラウンドである磁性流体の磁化率を制御することにより、様々なリング構造を形成でき

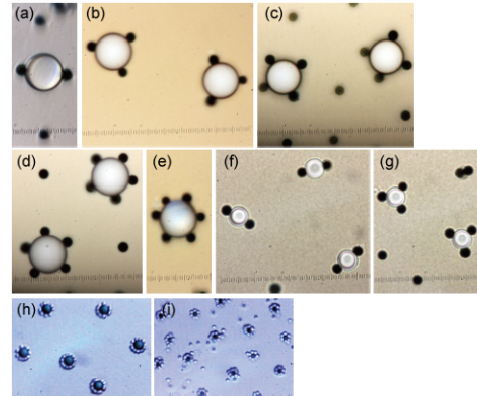


図3 磁場アセンブリ法により形成した円環構造の例。(a-e)中心球: ϕ 10 μ m ポリスチレン球、円環: ϕ 2.7 μ m 金被覆常磁性球、(f, g)中心球: ϕ 5 μ m ポリスチレン球、円環: ϕ 2.7 μ m 金被覆常磁性球、(h)中心球: ϕ 2.7 μ m 常磁性球、円環: ϕ 1 μ m ポリスチレン球、(i)中心球: ϕ 1 μ m 常磁性球、円環: ϕ 1 μ m ポリスチレン球。全ての画像は全て同じスケールで表示。

た。図3(a-g)に示す中心球=反磁性球、円環=常磁性球で構成される共鳴構造の場合は、等間隔に並んだ球で円環が形成された。一方、

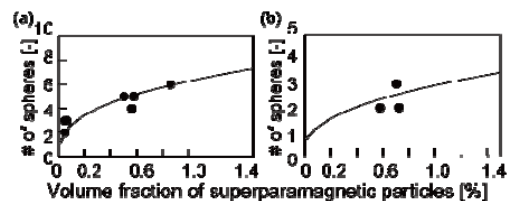


図4 磁性流体濃度と共振器円環内の常磁性粒子数の関係。黒点は図3(a-g)の実験値、曲線は式(1)-(3)に基づいた解析解。(a)中心球: ϕ 10 μ m ポリスチレン球、(b)中心球: ϕ 5 μ m ポリスチレン球。円環には共通して ϕ 2.7 μ m 常磁性球を使用。

図2(h, i)に示す、中心球=常磁性球、円環=反磁性球で構成される共鳴構造の場合は、密な円環が形成された。いずれの場合も、磁場が印加された領域全体に一樣に共鳴構造が形成されるので、一括大量形成が可能である。

図3(a-e)の ϕ 2.7 μ m 常磁性球と ϕ 10 μ m 反

磁性球の組み合わせ、および図 3(f, g) の ϕ 2.7 μm 常磁性球と ϕ 5 μm 反磁性球の組み合わせの場合に形成される共鳴構造について、式(1)-(3)に基づいた解析解と、実験値を比較した結果を図 4 に示す。いずれの場合も解析解と実験値は良い一致を示した。これらの結果から、本研究で開発した磁場アセンブリ法が、任意形状の円環共鳴構造の一括大量形成技術として有用であることが示された。

(2) 共鳴構造体の光学特性解析

本研究で開発した磁場アセンブリ法で作製可能な共鳴構造のプラズモン共鳴波長と構造設計との関係、FDTD 法を用いて数値解析した。直径 1.254 μm の中心球赤道周囲に金を 20 nm 被覆した直径 746 nm の球が 20 nm の間隔で 8 個配列した構造を始めとし、この構造を 50% に順次縮小した構造の透過スペクトルを図 5 に示す。構造 A から B, C, D と縮小するにつれ、基本共鳴ピークが 3.73 μm から 2.16, 1.23, 0.86 μm へと短波長側へシフトし、近赤外全域で共鳴ピークを制御できることが示された。微粒子が小さくなるにつれ、

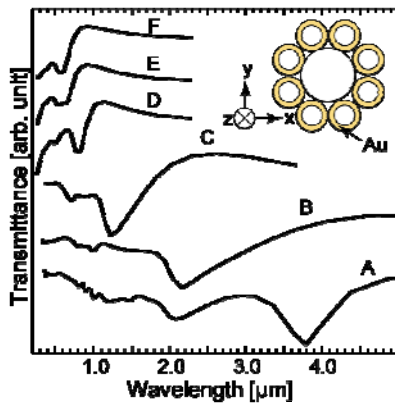


図 5 数値計算により求めた土星状共鳴構造の透過スペクトル。スペクトル A は挿入図に示す ϕ 1.254 μm 反磁性中心球の周囲に ϕ 746 nm の金被覆球を 20 nm 間隔で 8 個配列した構造の値。スペクトル B, C, D はスペクトル A の構造を順次 50% に縮小した構造の値。スペクトル E および F はスペクトル D の構造から円環微粒子を 1 つおよび 2 つ除去し、均等に再配列した構造の値。

粒子のブラウン運動が顕著になり、磁場アセンブリ法による構造形成が困難になるため、これ以上の粒子サイズ縮小は現実的ではない。代わりに構造 D の円環を構成する球数を 7 個(構造 E)、6 個(構造 F)と減らし、円環内に等間隔に再配列した構造を想定した。この操作により基本共鳴ピークを 570 nm まで短波化が可能になったことが分かった。金による光吸収が 520 nm 以下で起こるため、これ以上の短波化は検討しなかった。

(3) メタマテリアルシート形成技術の確立

当初の計画では、人工原子構造が分散している磁性流体に光硬化性樹脂を溶解し、磁性流体ごと固化してメタマテリアルシートを得る予定だったが、磁性流体の構成要素である酸化鉄微粒子の光吸収・散乱の方が、人工原子構造の共鳴シグナル強度を上回ることが懸念され、人工原子構造のみを選択的に固定する方法を開発する必要が生じた。現在、微粒子上に光硬化性モノマーを結合し、磁場センブリ中に照射することによって、共鳴構造周囲で局所的に高分子反応を起こし、構造を固定化する方法の開発に取り組んでいる。また、メタマテリアルシート形成には、共鳴構造の配置状態を制御する必要があるため、アンカー構造を用いた共鳴構造配列技術の開発にも取り組んでいる。これは、メタマテリアルシート支持材上に、共鳴構造の中心球と同様の磁場特性を持つ材料でアンカー構造を形成し、磁場印加により共鳴構造体が自発的に常磁性アンカー上に移動・配列させるものである(図 6)。今後は、これら技術の確立を進めると共に、負屈折現象および光

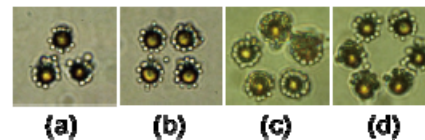


図 6 アンカー構造を用いて土星状共鳴構造を規則配列した例。中心球 ϕ 2.7 μm 常磁性球、円環 ϕ 1 μm 反磁性球。

学迷彩現象が発現する、シート面内および厚さ方向の共鳴構造配列数および周期長について数値計算に基づいた構造設計を行う予定である。

(4) まとめ

研究期間内には、最終目的の大面积メタマテリアルシートの作製、可視域での負屈折現象の実現までには至らなかったが、磁場アセンブリ法や、共鳴構造設計指針など、大面积メタマテリアルシートを実現するための基盤技術を確立出来た。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- (1) Kanna Aoki, Kentaro Furusawa, and Takuo Tanaka, Magnetic assembly of gold core necklace resonators, Applied Physics Letters, 査読有, Vol.100, 2012, 181106-1-4
DOI:
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4706254>

〔学会発表〕（計 5 件）

- (1) Takuo Tanaka and Kanna Aoki, Magnetic assembly of three-dimensional metamaterials, Magnetism and Optics Research International Symposium 2011, 招待講演, June 22, 2011, Nimegen, The Netherlands.
- (2) Kanna Aoki and Takuo Tanaka, Magnetic assembly of gold ring resonators for metamaterials, ICTON 2011, 招待講演, June 29, 2011, Stockholm, Sweden.
- (3) 青木画奈、田中拓男、磁場による大容量メタマテリアルの自己組織的形成、第 72 回応用物理学学会学術講演会、2011 年 8 月 31 日、山形大学、山形
- (4) Kanna Aoki and Takuo Tanaka, Magnetic switching of split-ring metal nanostructures for metamaterials, Nano-S&T, 招待講演, October 23, 2011, Dalian, China.
- (5) 青木画奈、磁場によるプラズモン共鳴 3 次元構造作成、第 10 回プラズモニクスシンポジウム、2013 年 1 月 25-26 日、神戸大学、兵庫

〔産業財産権〕

○出願状況（計 2 件）

(1)

名称：メタマテリアル用の単位共振器、共振器アレイおよびメタマテリアルの製造方法
発明者：青木画奈、田中拓男
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2011-131447
出願年月日：2011 年 6 月 13 日
国内外の別：国内

(2)

名称：試料観察用基材、磁場発生器および観察装置
発明者：青木弘良、三好洋美、山形豊、青木画奈
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2012-259051
出願年月日：2012 年 11 月 27 日
国内外の別：国内

〔その他〕

(1) 青木画奈、「光を自由自在に操ることが出来るメタマテリアル、その画期的な制作技術を目指す研究者」RIKEN NEWS 2013 年 2 月号 pp. 14 および表紙

6. 研究組織

(1) 研究代表者

青木 画奈 (AOKI KANNA)

神戸大学・自然科学系先端融合研究環重点

研究部・助教

研究者番号：90332254