

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：13601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26610084

研究課題名(和文) ナノシートを用いたメタマテリアル構造の構築によるTHz波強度変調デバイス

研究課題名(英文) Metamaterials using nanosheets for THz wave intensity modulation device

研究代表者

杉本 渉 (SUGIMOTO, Wataru)

信州大学・学術研究院繊維学系・教授

研究者番号：20313843

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：4種類の導電性ナノシート(K-RuO<sub>2</sub>, Na-RuO<sub>2</sub>, K-IrO<sub>2</sub>, 還元型酸化グラフェン)のTHz領域における電磁応答特性を調べ、新規THz光学デバイスへの応用性を検討した。THz領域における透過率を測定し、シートインピーダンスを算出した結果、K-RuO<sub>2</sub>はTHz領域において比較的高い導電性を示すことが示された。K-RuO<sub>2</sub>ナノシート膜は波長に対して非常に薄い領域にTHz波を吸収させることができるため、THz領域の薄膜吸収体として応用が期待できる。一方、メタマテリアルへの応用について検討した結果、導電率が最も高いK-RuO<sub>2</sub>ナノシートでもメタマテリアル構造には適していないことが示唆された。

研究成果の概要(英文)：The electromagnetic response of conducting nanosheet thin films in the THz region was investigated in order to pursue its applicability to novel THz optical devices. The transmittance in the THz region of four types of conductive nanosheets (K-RuO<sub>2</sub>, Na-RuO<sub>2</sub>, K-IrO<sub>2</sub>, reduced graphene oxide) was measured and the sheet impedance was calculated. The results showed that K-RuO<sub>2</sub> is a material having a relatively high conductivity in the THz region. Owing to the relatively high THz wave adsorption capability of K-RuO<sub>2</sub> nanosheet film, it is proposed that it can be applied as a thin film absorber in the THz region. The possibility of application to metamaterials was also pursued. It is concluded that even K-RuO<sub>2</sub> nanosheet with the highest conductivity of the 4 nanosheets studied, does not have sufficient conductivity for application as a material of metamaterial structure.

研究分野：ナノシート

キーワード：ナノシート メタマテリアル テラヘルツ

### 1. 研究開始当初の背景

近年、テラヘルツ波と呼ばれる 0.1 ~ 10 THz の周波数領域の電磁波の研究・開発が進められている。この周波数領域の電磁波を用いることにより、イメージングやセンシング、高速無線通信などへの応用が期待されている。

しかし、テラヘルツ領域で使用可能な光学素子(レンズ、変調器、偏光子など)の開発は、可視光領域など他の周波数領域と比較して遅れており、テラヘルツ技術開発の妨げとなっている。

### 2. 研究の目的

本研究では、テラヘルツ領域で光学素子として利用することができる材料の裾野を広げるため、ナノシートのテラヘルツ領域での応答特性を調べ、その特性をテラヘルツ波の光学素子として応用することを目指す。

試料となるナノシートとして、二酸化ルテニウム、二酸化イリジウム及び還元型酸化グラフェンを用いた。これらナノシートの 1 層の厚みは 1 nm 程度であり、3 次元のバルク材料とは異なった特性が現れることが期待される。またテラヘルツ波の波長(例えば、1 THz において 300 ミクロン)と比較して 4 ~ 5 桁程度薄い。つまり、波長よりも非常に薄い光学素子を作製できる可能性がある。

本研究では、これらのナノシートのテラヘルツ領域における電磁応答特性を解析する手法を確立した後、その特性を測定する。それらの結果をもとに、テラヘルツ領域の物性メカニズムの解明や光学素子への応用可能性を模索する。

### 3. 研究の方法

#### (3-1) ナノシートの作製方法

K-RuO<sub>2</sub> ナノシート、Na-RuO<sub>2</sub> ナノシート、K-IrO<sub>2</sub> ナノシート、還元型酸化グラフェンはそれぞれ層状構造を有する K<sub>0.2</sub>RuO<sub>2.4</sub>\*nH<sub>2</sub>O、Na<sub>0.2</sub>RuO<sub>2.0</sub>\*nH<sub>2</sub>O、K<sub>x</sub>Ir<sub>y</sub>O<sub>z</sub>\*nH<sub>2</sub>O、酸化黒鉛を出発物質として、参考文献に準じて合成した [1-4]。

ナノシート薄膜は交互積層法により成膜した [2,4,5]。ナノシートは負に帯電したマクロアニオンとしてふるまうため、カチオン性ポリマーであるポリビニルアミン-ポリビニルアルコール(PVAm-PVA)と静電相互作用により交互に吸着させることができる。本研究では 1 ~ 10 層積層させた積層数(膜厚)が異なる試料を用意し、光学特性を評価した。また基板として、Na-RuO<sub>2</sub> には石英基板を、K-RuO<sub>2</sub> ナノシートには石英基板及びシリコン(Si)基板の 2 種類を用い、ナノシートは基板の両面に作製されている。

#### (3-2) ナノシートの電磁応答特性の解析方法

材料の電磁応答特性を特徴づける量として、テラヘルツ以上の高周波数領域においては、一般的には屈折率(または誘電率)が用いられることが多い。しかし、ナノシートの厚みは数ナノメートルであり、テラヘルツ波の波長(数百ミクロン)と比較して非常に薄いため、屈折率で材料の特性を表すことが困難である。そこで本研究では、ナノシートを厚みの無い材料とみなし、その電磁応答特性を、表面インピーダンスを用いて評価した。

表面インピーダンスは、次節で述べるテラヘルツ時間領域分光法を用いて測定したナノシートの振幅透過率から算出することができる。

#### (3-3) ナノシートのテラヘルツ応答特性の測定方法

ナノシートのテラヘルツ応答特性は、テラヘルツ時間領域分光法及びフーリエ変換赤外分光法を用いて測定した。

##### テラヘルツ時間領域分光法

テラヘルツ時間領域分光法とは、テラヘルツ波の振幅強度を時間軸上で測定することができる測定手法であり、ナノシートを透過(または反射)したテラヘルツ波の振幅強度を測定することにより、透過スペクトル(または反射スペクトル)を測定することができる。実際に測定するのは、テラヘルツ波の時間領域における電場振幅に相当する信号であるため、その信号をフーリエ変換することにより、周波数面における情報を得る。その際、時間領域で振幅強度を測定できるため、透過強度のみならず位相(波の時間遅れに関する量)の情報も得ることができる。

具体的な光学系を図 1 に示す。

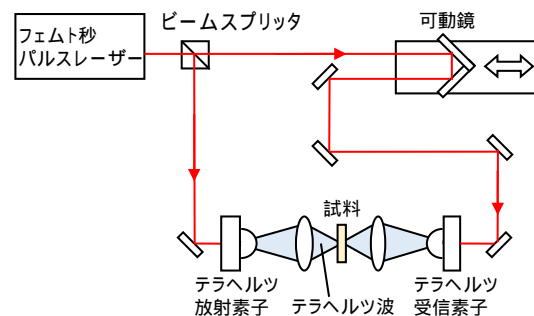


図1 テラヘルツ時間領域分光法の光学系模式図

フェムト秒パルスレーザーの出力ビームをビームスプリッターによって 2 つに分ける。一方のビーム(ポンプビーム)はミラーなどで伝搬させられ、テラヘルツ放射素子に入射する。放射されたテラヘルツ波はレンズによって伝搬し、測定対象の試料を透過後、テラヘルツ検出素子に入射する。もう一方のビーム(ゲートビーム)は異なる経路で伝搬させられ、テラヘルツ検出素子に入射する。この

検出素子は、フェムト秒レーザーが入射している時間のみテラヘルツ波を検出するため、ポンプビームとゲートビームの相対的な入射時刻の差を変化させることにより、テラヘルツ波の時間領域での応答を測定することができる。ポンプビームとゲートビームの相対的な入射時刻の差は、ビームの伝播経路の相対的な距離の差によって変化させる。図 1 は試料の透過率を測定する光学系であるが、本研究では、同様の装置で試料の反射率の測定も行った。

#### フーリエ変換赤外分光法

フーリエ変換赤外分光法とは、試料の透過率(または反射率)を周波数領域で測定する分光法である。テラヘルツ時間領域分光法と異なり、テラヘルツ波の振幅透過率ではなくパワー透過率を測定するので、位相の情報は測定することが出来ない。しかし、フーリエ変換赤外分光法は比較的安価で、幅広い周波数領域で測定が可能であるという利点がある。本研究では、フーリエ変換赤外分光法を用いて、0.3~10 THzの周波数領域において、ナノシートの透過率の測定を行った。本研究で用いたテラヘルツ時間領域分光法では、高くとも3 THz 付近までしか高周波数側は測定することが出来ないため、3 THz 以上の周波数におけるナノシートの電磁応答特性をフーリエ変換赤外分光法によって測定した。

#### 4. 研究成果

##### (4-1) 各種ナノシートのテラヘルツ領域における透過率

本研究で用いたナノシート試料は、二酸化ルテニウムナノシート、二酸化イリジウムナノシート及び、還元型酸化グラフェンの3種類である。本研究では、まずこれらのテラヘルツ領域における透過率の測定を行った。

##### 二酸化ルテニウムナノシートの透過率

本研究で作製した二酸化ルテニウムナノシートは、層状  $K_{0.2}RuO_{2.1} \cdot nH_2O$  から誘導した二酸化ルテニウム ( $K-RuO_2$ ) ナノシートと  $NaRuO_{2.0} \cdot nH_2O$  から誘導した二酸化ルテニウム ( $Na-RuO_2$ ) ナノシートの2種類がある。両者はともに酸化ルテニウムを主成分とするナノシートであるが、結晶構造と Ru の平均価数が異なっており、 $K-RuO_2$  ナノシートは直流成分において比較的表面抵抗が低いことがわかっている[5]。

石英基板上の  $K-RuO_2$  ナノシートの振幅透過率において、層数が増加するに伴って透過率が減少する様子が観測された。10 層積層させた  $K-RuO_2$  ナノシートでは、基板のみを透過させた時と比較しておよそ 80% 程度の透過率となった。これはパワー透過率でいうとおよそ 65% 程度の透過率であり、基板の両面のナノシートの厚みの合計が約 20 nm 程度であることを考えると、非常に大きな変化であると

考えられる。

Si 基板上の  $K-RuO_2$  ナノシートにおいても、石英基板のときは若干異なるが、ナノシートの層数の変化に伴って、同様の透過率が観測された。基板による透過スペクトルの変化の理由はインピーダンスの整合性に関係するものであると考えられる。

このような透過特性は、測定したスペクトル領域に渡っておおよそフラットな特性を示しており、フーリエ変換赤外分光法の測定によって約 10 THz 程度までの高周波数領域においても同様の特性を示すことが観測されている。ただし、0.3 THz 以下の低周波数側では透過率はやや上昇傾向であるのが観測されているが、これは作製したナノシートがグレインに分かれているために現れる特性であると考えられる。

一方、 $Na-RuO_2$  ナノシートは、1, 3, 5, 10 層のすべてにおいてほぼ 100% の振幅透過率を示した。これは  $Na-RuO_2$  ナノシートは、入射されたテラヘルツ波に対して、ほとんど影響を与えないことを意味する。

同じ二酸化ルテニウムにも関わらず、 $K-RuO_2$  と  $Na-RuO_2$  のこのようなテラヘルツ応答の違いは、結晶構造の違いによって電子のバンド構造が異なり、それ故、ほぼ自由に伝導することができる電子の密度が異なるからであると考えられるが、現在のところ詳細はわかっておらず、今後、研究を進めていく必要がある。

##### 二酸化イリジウム、還元型酸化グラフェンの透過率

二酸化ルテニウムナノシートの他、本研究では二酸化イリジウム ( $K-IrO_2$ ) ナノシート及び還元型酸化グラフェンのテラヘルツ応答特性も測定した。 $K-IrO_2$  ナノシート及び還元型酸化グラフェンは石英基板上に積層させ、積層数は二酸化ルテニウムと同様に 1, 3, 5, 10 層である。これらの透過スペクトルを測定した結果、 $K-IrO_2$  ナノシート及び還元型酸化グラフェンのいずれの試料においても、振幅透過率はほぼ 100% であった。この結果は、 $Na-RuO_2$  と同様に  $K-IrO_2$  ナノシートや還元型酸化グラフェンはテラヘルツ波との相互作用が非常に小さいことを意味している。

以上の結果から、これ以後、テラヘルツ波と比較的強く相互作用をする  $K-RuO_2$  ナノシートに注目することにする。

##### (4-2) $K-RuO_2$ のシートインピーダンス

$K-RuO_2$  ナノシートの振幅透過率スペクトルの結果から、シートインピーダンスを算出することができる。1 層の  $K-RuO_2$  ナノシートのシートインピーダンスは、測定装置の信号雑音比を考慮するとノイズが大きく算出することが難しいが、3 層、5 層、10 層の試料では、算出することができ、層数が増加するに伴ってシートインピーダンスが小さくなっていくことが観測された。例えば、1 THz に

おける 10 層の K-RuO<sub>2</sub> ナノシートのシートインピーダンスはおよそ 830 Ω であり、この値は直流成分におけるシート抵抗の値  $360 / \sqrt{1}$  とオーダーが同じである。この結果は、K-RuO<sub>2</sub> がテラヘルツ領域においても直流の場合と同様に、比較的導電率が高い材料であることを意味していると考えられる。

K-RuO<sub>2</sub> ナノシートのシートインピーダンスは、石英基板でも Si 基板でも同程度の値であり、基板によってほとんど影響を受けないことが観測された。このように基板に依存しない特性は、K-RuO<sub>2</sub> ナノシートをテラヘルツ光学素子に应用する際、基板の選択肢が増えるというメリットがある。

(4-3) K-RuO<sub>2</sub> ナノシートの透過率の温度変化  
K-RuO<sub>2</sub> ナノシートのテラヘルツ応答特性を詳細に調べるため、温度依存性の測定を行った。低温での温度測定を行うため、従来のテラヘルツ時間領域分光装置に冷却装置を導入した。

150 ~ 200K の温度範囲で測定した結果、振幅透過スペクトルはあまり変化しない様子が観測された。この温度範囲での透過スペクトルは室温での結果と比較してもほとんど変化していない。振幅透過率から算出されるシートインピーダンスに関しても同様に温度変化に対してあまり変化しない。通常の金属では低音になるに従ってフォノン散乱が減少し、電気抵抗が下がるのが一般的であるが、今回の結果はその傾向とは異なる。この原因は現在のところわかっておらず、今後解明すべき課題である。

(4-4) K-RuO<sub>2</sub> ナノシートを用いたメタマテリアルへの応用可能性の検討

K-RuO<sub>2</sub> ナノシートはテラヘルツ領域において比較的シートインピーダンスが低く、それ故、導電率が高いことが(2)節で明らかになった。そこで、本研究では K-RuO<sub>2</sub> ナノシートを材料としてメタマテリアルへの応用可能性を検討した。

メタマテリアルとは、電磁波の波長よりも小さい構造を非常に多く配置した人工構造物である。構造の形状や材質を設計することにより、様々な電磁氣的応答特性を得ることができ、近年注目されている。メタマテリアルの材質としては、金属が主に使用される。一般に金属は導電率が高く、その特性を利用して微小な共振器を作製し、それをメタマテリアルの基本構造とする。

本研究では、ネガ型分割リング共振器と呼ばれる構造を K-RuO<sub>2</sub> を用いて作製した場合を想定し、その応答特性を計算機シミュレーションによって調べた。分割リング共振器とは、金属のリングに 1 箇所ギャップが存在する構造であり、ネガ型はそれをポジ-ネガ反転させた構造である。このような構造の場合、ある共振周波数において透過ピークが観測される。通常、金属としては金や銅、アルミ

ニウムなどが用いられるが、本研究では K-RuO<sub>2</sub> の導電率を用いたネガ型分割リング共振器の応答特性を調べた。

まず金属部分を完全導体にしたときのシミュレーションを行ったところ、分割リング共振器の形状に起因する共鳴的な透過ピークが観測された。一方、金属部分を K-RuO<sub>2</sub> ナノシートを想定した導電率に設定し、K-RuO<sub>2</sub> ナノシートの厚みを、10 層の K-RuO<sub>2</sub> ナノシートと同程度の厚みである 10 nm に設定して透過スペクトルを計算した結果、共鳴的なピークは観測されなかった。これはテラヘルツ波がナノシート内に進入する表皮深さが、ナノシートの厚みに対して大きいためであると考えられる。この結果より、K-RuO<sub>2</sub> そのものをメタマテリアル構造の材料として使用するのには現状では難しいと考えられる。

(4-5) K-RuO<sub>2</sub> ナノシートの吸収体への応用可能性の検討

K-RuO<sub>2</sub> ナノシートのテラヘルツ光学素子応用として、本研究では吸収体への応用も検討した。吸収率は、K-RuO<sub>2</sub> ナノシートの透過及び反射率を測定し、100% からそれらの値を引くことにより見積もることができる。その結果、10 層の K-RuO<sub>2</sub> ナノシートが石英基板の両面に積層されている試料において、入射テラヘルツ波に対して 30% 程度のパワーが吸収されていることがわかった。テラヘルツ波の波長は例えば、1 THz において 300 ミクロンであるのに対して、両面の K-RuO<sub>2</sub> ナノシートを合わせた厚みは 20 nm 程度である。このようにテラヘルツ波の波長に対して、数桁も薄い領域に吸収させることができる特性は、テラヘルツ領域の薄膜吸収体として応用することができると考えられる。

(参考文献)

- [1] W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Yasunaga, Y. Murakami, Y. Takasu, "Preparation of Ruthenic Acid Nanosheets and Utilization of Its Interlayer Surface for Electrochemical Energy Storage", *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**(34), 4092 - 4096 (2003).
- [2] K. Fukuda, T. Saida, J. Sato, M. Yonezawa, Y. Takasu, W. Sugimoto, "Synthesis of Nanosheet Crystallites of Ruthenate with an  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>-Related Structure and Its Electrochemical Supercapacitor Property", *Inorg. Chem.* **49**(10), 4391-4393 (2010).
- [3] D. Takimoto, K. Fukuda, S. Miyasaka, T. Ishida, Y. Ayato, D. Mochizuki, W. Shimizu, W. Sugimoto, "Synthesis and Oxygen Electrocatalysis of Iridium Oxide Nanosheets", *Electrocatal.* **8**, 144-150 (2017)
- [4] Z. Lei, T. Mitsui, H. Nakafuji, M. Itagaki, W. Sugimoto, "Achieving 100% Utilization of Reduced Graphene Oxide by Layer-by-Layer

Assembly : Insight into the Capacitance of Chemically-Derived Graphene in Monolayer State”, J. Phys. Chem. C **118(13)**, 6624-6630 (2014).

- [5] J. Sato, H. Kato, M. Kimura, K. Fukuda, W. Sugimoto, “Conductivity of Ruthenate nanosheets prepared via electrostatic self-assembly: Characterization of isolated single nanosheet crystallite to mono- and multilayer electrodes”, Langmuir **26**, 18049-18054 (2010).

## 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)

[学会発表](計5件)

1. 宮丸文章, “メタマテリアル・メタ表面によるテラヘルツ波の制御”, 応用物理学会・量子エレクトロニクス研究会, 2016年12月8日~10日, 上智大学セミナーハウス (長野).
2. 楠本雅志, 武安一成, 宮丸文章, 中田陽介, 保科宏道, 武田三男, 杉本涉, “二酸化ルテニウムナノシートのテラヘルツ電気伝導特性の温度依存性”, テラヘルツ科学の最先端 III, 2016年11月23日~25日, 三国観光ホテル (福井).
3. 武安一成, 楠本雅志, 宮丸文章, 中田陽介, 保科宏道, 武田三男, 杉本涉, “二酸化ルテニウムナノシートのテラヘルツ電気伝導特性”, テラヘルツ科学の最先端 III, 2016年11月23日~25日, 三国観光ホテル (福井).
4. Masashi Kusumoto, Yosuke Nakata, Fumiaki Miyamaru, Mitsuo W. Takeda, Wataru Sugimoto, “Terahertz response of RuO<sub>2</sub> nano sheets”, The Second International Symposium on Frontiers in THz Technology, 2015/08/30~09/04, ACT CITY (Hamamatsu, Shizuoka).
5. 楠本雅志, 中田陽介, 宮丸文章, 武田三男, 杉本涉, “RuO<sub>2</sub> ナノシートのテラヘルツ応答”, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 2015年3月11日~14日, 東海大学 (神奈川).

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

杉本 涉 (SUGIMOTO, Wataru)  
信州大学・学術研究院繊維学系・教授  
研究者番号: 20313843

### (2)研究分担者

宮丸 文章 (MIYAMARU, Fumiaki)  
信州大学・学術研究院理学系・准教授  
研究者番号: 20419005