

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：16201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560046

研究課題名(和文) 異方性メタマテリアルによる高強度テラヘルツ光源の開発

研究課題名(英文) Development of intense THz light source using anisotropic metamaterial

研究代表者

鶴町 徳昭 (Tsurumachi, Noriaki)

香川大学・工学部・准教授

研究者番号：50372719

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：(1)THz帯で負の誘電率を示すメタマテリアルの作製と評価を行った。具体的にはワイヤーグリッド構造をリソグラフィーにより作製し、THz時間領域分光により透過の偏光特性を調べた。THz域での偏光子としての特性が確認できた。(2)LEMKE色素を化学合成し、ポリマーに単分散した後、コロナポーリング法によりポールドポリマーとした。フェムト秒レーザー励起によるTHz波発生を確認した。(3)THz域のものはできなかったが可視域の双曲面分散を示すメタマテリアルを作製し、自然放出レートの増強効果(広帯域パーセル効果)を確認した。

研究成果の概要(英文)：(1)We fabricated metamaterial structure on the semiconductor substrate in THz region by photolithography technique. For example, wire grid structure acts as THz polarizer. We confirmed this phenomena by THz time-domain spectroscopy. (2)We fabricated poled polymer for THz generation by corona-poling technique. We chemically synthesized dye molecules named as LEMKE. We observed THz generation using LEMKE poled polymer film by THz time-domain spectroscopy. (3) Although we could not fabricated THz anisotropic metamaterial, we fabricated hyperbolic metamaterial in visible region as metal-dielectric multilayer structure. We confirmed broadband Purcell effect by time-resolved fluorescence measurement using several dye molecule on the metamaterial substrate.

研究分野：光物性物理学

キーワード：テラヘルツ波 メタマテリアル ポールドポリマー パーセル効果

1. 研究開始当初の背景

これまで未開拓領域といわれてきた THz 帯域 (0.1 ~ 10THz) が注目を集めるようになって久しい。近年のレーザー技術の進歩に伴い光源や検出法などの様々な THz 技術が盛んに研究されてきたが、更に今後の進展が期待されている。特に安価でコンパクトな高強度の THz 波光源や、センシング素子、変調素子などの実現は重要な課題である。申請者はこのような目的のためこれまでに THz 帯のファブリーペロー微小共振器型 1 次元フォトニック結晶における光の状態密度の増大効果 (パーセル効果) を利用して、これまでに 10 倍を超える THz 波発生の増強に成功した。このような技術をさらに進展させることで半導体レーザーのような安価で小型の光源による THz 波発生素子の実現を目指している。しかしながら、微小共振器構造の場合、増強効果は離散的な共振モードにのみ限られており、広帯域に THz 波を増強することはできない。そのため、別の方法による光の状態密度制御が必要であると考えようになってきた。

この問題を解決するために近年、注目を集めているメタマテリアルを利用することを考えた。メタマテリアルとは自然界には存在しない様々な物性を示す人工物質であり、関与する光 (電磁波) の波長よりも小さいサイズの人工構造を作製することで実現できる。それによる負の誘電率や透磁率、さらにはそれらを組み合わせた負の屈折率の実現は、大きな反響を呼び、現在、更にそれにとどまらないメタマテリアルの様々なアイデアが世界中から提案されている。特に私が注目したのは、金属-誘電体多層膜構造による異方性メタマテリアルにおける双曲面型光分散関係を用いた広帯域パーセル効果であり、これまで有機色素や量子ドットの発光レートの増強効果が確認されている。これは従来の共振器やフォトニック結晶における光局在効果とは別のメカニズムによる光の状態密度の変調であり、学術的にも非常に興味深い。申請者は、この広帯域パーセル効果を非線形光学効果に適用することで、THz 波発生の増強が期待できるのではないかとこの着想に至った。

2. 研究の目的

上記の異方性メタマテリアルによる広帯域 THz 波増強を実現するために、本研究において以下のような目標を掲げる。

- (1) THz 帯で負の誘電率を示す構造の作製を行う。通常の金属のプラズマ周波数は紫外域にあるため、金属ロッド構造の作製により、プラズマ周波数を THz 帯域にまで下げる。
- (2) FDTD 法などで双曲面型光分散関係を示す THz 帯異方性メタマテリアルの設計を行い、それをもとに、負の誘電率媒質と正の誘電率

媒質を交互に積層することで試料を作製する。

(3) 非線形光学材料と異方性メタマテリアルとを複合化することで、広帯域の光の状態密度の増強 (パーセル効果) を利用した THz 波発生の増強を実証する。

本研究ではこれらを段階的に行い、弱励起でも高強度で広帯域の THz 波発生を行うことが最大の目標である。

3. 研究の方法

異方性メタマテリアルを用いた THz 波発生の増強効果に関する研究を遂行するために要素技術の確立を行うとともに、その後にメタマテリアル試料作製とパーセル効果の実証を行った。研究は主に以下の小テーマに分けて推進した。

(1) THz 帯で負の誘電率を示すメタマテリアルの作製と評価

ここでは、半導体基板上に THz 帯で負の誘電率を示す構造として、金属ワイヤーグリッド構造を作製した。作製手順は以下の通りである。Si 基板上にイオンビームスパッタ法により金の薄膜を製膜した。次に金薄膜上にフォトリソをスピコート法により製膜し、ワイヤーグリッドパターンが描かれたフォトマスクを乗せて、紫外線照射により露光した。その後ウエットエッチングにより不要部分を除去して試料とした。

作製した試料の透過スペクトルを自作の THz 時間領域分光系にて透過測定を行った。この際、ワイヤーに対して垂直および水平方向の偏光の THz を用いて偏光特性を評価した。

FDTD 法によりワイヤーグリッド構造の透過スペクトルを計算し、実験結果との比較を行った。

(2) ポールドポリマーによる THz 波発生素子の作製と評価

本研究では光整流効果により THz 波を発生させるが、発生媒質として将来的に可視域 1 次元フォトニック結晶による入射可視光の閉じ込め効果を利用した増強効果をも組み合わせることを考えており、そのためには数 μm オーダーの薄膜状の非線形光学媒質が必要となってくる。そこで、加工が容易で高強度広帯域 THz 波発生が期待できるポールドポリマーを用いることを検討した。特に用いる色素分子を化学合成することから着手した。今回は文献調査の結果、THz 波発生の実績がある LEMKE 色素 (3-(2-(4-(N,N-dichloramino)-phenyl)ethenyl)-5,5-dimethyl-1,2-cyclohexenyldiene)-propanedinitrile) を作製した。

作製した色素分子をポリマー中に分散さ

せて、コロナポーリングにより配向処理を行った。配向状態を調査するため、偏光吸収分光や第二高調波発生などを行った。

作製したポールドポリマーを用いた THz 波発生実験を行った。測定は自作の THz 時間領域分光計により行った。

(3) 双曲面状光分散関係を示す THz 帯異方性メタ材料の作製と評価

THz 帯の異方性メタ材料は(1)で作製する負の誘電媒質と通常の正の誘電媒質からなる多層膜構造とする予定であった。しかしながら負の誘電媒質の作製に時間がかかったこともあり、進捗が遅れた場合も考慮して既に報告のある金属-誘電体多層膜による可視域の異方性メタ材料にも着目した。これは異方性メタ材料における広帯域パーセル効果のより深い理解のためである。

試料はイオンビームスパッタ法により金-SiO₂ の多層膜を作製した。そして、メタ材料表面上に色素分子を塗布してその発光寿命を測定した。測定はピコ秒パルスレーザーを光源とし、ストリークカメラにて行った。

今回は特にこれまで報告のなかった色素の発光波長とメタ材料の構造との関係について調査した。

4. 研究成果

これまでの成果を以下にまとめる。

(1) THz 帯で負の誘電率を示すメタ材料の作製と評価

作製した半導体基板上的 THz ワイヤグリッド構造の写真を図 1 に示す。図ではフォトソングラフィーの出来具合を調査するために様々な構造が示されているが、今回の測定に用いたのは幅 80 μ m 間隔 80 μ m および幅 160 μ m 間隔 160 μ m の 2 種類について透過スペクトルの偏光依存性について測定した。

幅 80 μ m 間隔 80 μ m の試料における透過測定の結果を図 2 に示す。ワイヤに垂直の TE 偏光と水平の TM 偏光において透過スペクトルが大きく異なっていることがわかる。ワイヤグリッドは THz 帯において偏光子として利用されており、これはその特性がはっきりと現れていることになる。図の赤線は FDTD 計算の結果であり、非常に良い一致を示している。

この構造におけるプラズマ周波数は THz 帯域であり、プラズマ周波数より低周波数では負の誘電率となる。以上のことより、THz 帯における負の誘電物質の作製に成功した。現在、この手法により様々な THz 帯メタ材料の作製に着手しており、所望の構造が得られるようになってきた。

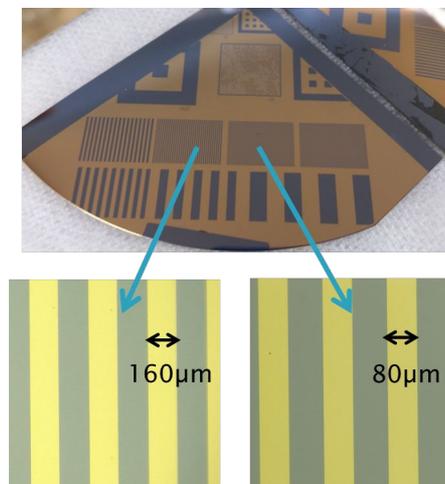


図 1 THz ワイヤグリッド構造

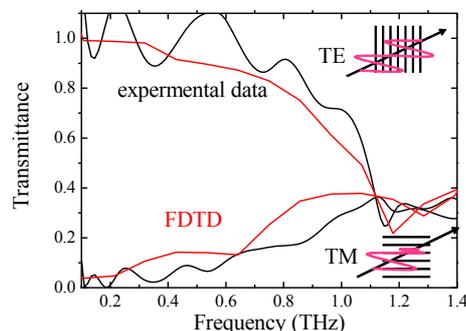


図 2 THz ワイヤグリッド構造の透過スペクトル

(2) ポールドポリマーによる THz 波発生素子の作製と評価

作製した LEMKE 色素をポールドポリマーとし、その特性を調べた。偏光吸収分光によりポーリングにより確かに分子が配向していることが確認できた。この際得られた最大のオーダーパラメータは 0.46 であることがわかった。分子はある程度配向しているが、配向していない分子も多くあることがわかった。また、印加電圧とオーダーパラメータの関係も調べ、ある程度以上の電圧をかけた場合、配列はそれ以上改善されず、かつダメージが見受けられたため、適切なポーリング電圧があることがわかった。第二高調波発生実験においては、明確なメーカーリングが得られ、ポーリングにより非線形性を有していることがわかった。

THz 発生実験の結果を図 3 に示す。ここでは光源としてモード同期フェムト秒 Ti サファイアレーザーを用いた。黒が比較のために用いた 1mm 厚の ZnTe からの THz 波波形で、赤が 100 μ m 厚の Lemke ポールドポリマーからのものである。膜厚が 1/10 程度であるがピーク強度は半分程度しか落ちておらず、Lemke が THz 波発生素子として効率が高い物質であることがわかった。

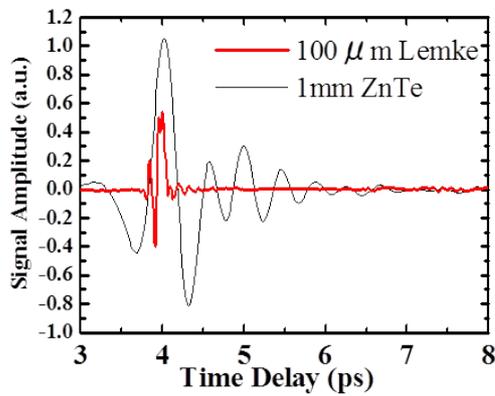


図3 THz波時間波形

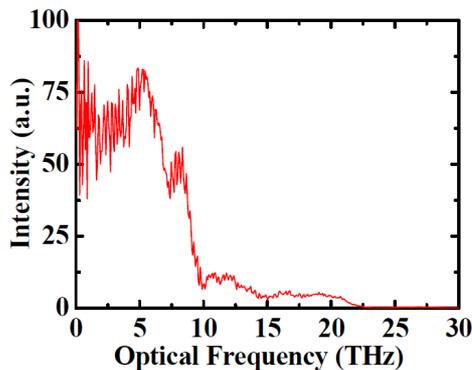


図4 フーリエ変換スペクトル

得られた時間波形をフーリエ変換したものを図4に示す。通常 ZnTe で得られるものよりスペクトルが広帯域であることがわかった。しかしながら、実験の再現性はあまりよくなく、光励起によりダメージが入りやすいという問題点も浮上した。これに関しては今後の課題である。

(3) 双曲面状光分散関係を示す THz 帯異方性メタマテリアルの作製と評価

結果的に今回の研究期間においては THz 帯の異方性メタマテリアル作製にまでは至らなかった。その一方で、可視域の異方性メタマテリアルの作製とその評価を行ったのでその結果について示す。

作製した多層膜は金、SiO₂ とともに 27nm 程度の膜厚である。このように膜厚比が 1:1 の試料において広帯域パーセル効果が発現するのは金-SiO₂ の場合、約 420nm より長波長側であり、離れるほど効果が大きいことが計算よりわかった。そこで、2 種類の色素を用意した。一つはクマリン 500 で発光ピーク波長が 500nm、もう一つはピリジン 1 で発光ピーク波長が 650nm である。すなわちピリジン 1 においてより自然放出レートの増強効果が見られるはずである。

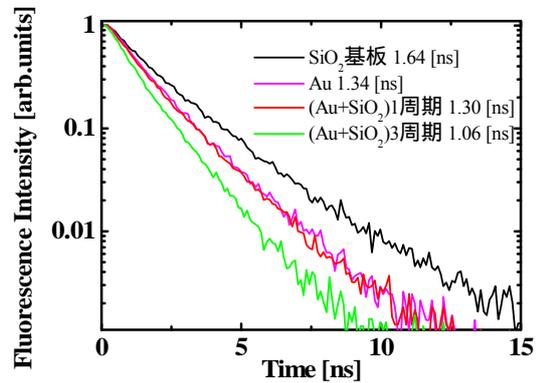


図5 発光寿命測定

ピリジン 1 を塗布した場合の発光寿命測定の結果を図 5 に示す。これによると単なるガラス基板に塗布した時よりも、また金表面に塗布した時よりもメタマテリアル上に塗布した場合が最も発光寿命が短いことがわかる。これは今回の金-SiO₂ 多層膜が双曲面分散を有する異方性メタマテリアルであるためだと思われる。同様にクマリン 500 においても発光寿命はピリジン 1 の時ほど顕著ではないものの短くなった。すなわち広帯域でパーセル効果が起こっていることが確認できた。可視域で異方性メタマテリアルが作製できたので、今後さらに双曲面分散媒質の基礎特性を詳細に調べることができる。これは将来的に THz 域の広帯域パーセル効果を実現するために有用なデータとなり得る。

その他の研究成果として今回の THz 帯異方性メタマテリアルとは直接関係がないが、

今回、当初の目的である THz 帯の異方性メタマテリアルによる広帯域パーセル効果に起因した THz 波発生の増強の実現には至らなかったが、3 年間の研究の成果として上記のような様々なことが分かった。その結果、我々の研究グループとして多くの知見を得ることができ、今後当該研究を推進する上で実りある研究期間であったと思う。今後も本テーマの実現に向けて努力していきたい。

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 12 件)

"Efficient THz emission, detection and ultrafast switching using one-dimensional photonic crystal microcavity", Hideto Shirai, Kenta Ishii, Hayato Miyagawa, Shyun Koshiba, Shunsuke Nakanishi, and Noriaki Tsurumachi, J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 31, 1393 (2014). doi: 10.1364/JOSAB.31.001393 査読有

"Cavity polariton in one-dimensional photonic crystals containing dye molecule-titanate nanosheet hybrids", Kenta Ishii, Makoto Suzuki, Changdong Chen, Qi Feng, Shunsuke Nakanishi, and Noriaki Tsurumachi, Jpn. J. Appl. Phys., 53, 02BD13 (2014). doi:10.7567/JJAP.53.02BD13
査読有

"Ultrafast transition between polariton doublet and AC Stark triplet in organic one-dimensional photonic crystal microcavity", Kenta Ishii, Shunsuke Nakanishi and Noriaki Tsurumachi, Appl. Phys. Lett., Vol. 103, 013301 (2013). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4813119>, 査読有

"Formation of aggregates in nanohybrid material of dye molecules-titanate nanosheets", Noriaki Tsurumachi, Hiroki Okamoto, Kenta Ishii, Hironobu Kohkami, Shunsuke Nakanishi, Tomohiko Ishii, Naoshi Takahashi, Chunsheng Dou, Puhong Wen, and Qi Feng, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 243, pp.1-6 (2012). doi:10.1016/j.jphotochem.2012.05.022
査読有
など

〔学会発表〕(計 49 件 : 国内 38 , 国際 11)

"Purcell Effect of THz Emission using Multilayer Photonic Micro-Structures" Noriaki Tsurumachi, Hayato Izawa, Takuya Kai, Tomohiro Kawanaka, Fumi Toyoshima, Hideto Shirai, Fusao Shimokawa, Hayato Miyagawa, Shyun Koshiba and Shunsuke Nakanishi
2014 International conference on solid state devices and materials (SSDM2014) (2014/9/8-11, Tsukuba, Japan)

"Nonlinear Transmission Spectroscopy of Cavity Polariton in One Dimensional Photonic Crystal containing Organic Dye J-aggregates" Kenta Ishii, Yuki Kondo, Shunsuke Nakanishi and Noriaki Tsurumachi
4th International Topical Meeting on Nanophotonics and Metamaterials, NANOMET2013 (2013/1/3-6, Seefeld, Austria)

"Transient THz absorption dynamics in Fabry-Perot microcavity structure with a semiconductor as a cavity layer" Hideto Shirai, Katsuya Fujita, Kenta Ishii, Shyun Koshiba, Shunsuke Nakanishi, and Noriaki Tsurumachi
International Symposium on Frontiers in the

THz technology, FTT2012 (2012/11/26-30, Nara, Japan)
など

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)
取得状況 (計 2 件)

名称 : テラヘルツ光源
発明者 : 鶴町徳昭, 宮川勇人・小柴俊, 中西俊介, 伊藤寛
権利者 : 国立大学法人香川大学
種類 : 特許
番号 : 5527570
出願年月日 : 平成 20 年 3 月 26 日
取得年月日 : 平成 26 年 4 月 25 日
国内外の別 : 国内

名称 : テラヘルツ光検出素子および光学設備
発明者 : 鶴町徳昭, 宮川勇人・小柴俊, 中西俊介, 伊藤寛
権利者 : 国立大学法人香川大学
種類 : 特許
番号 : 5618119
出願年月日 : 平成 21 年 3 月 11 日
取得年月日 : 平成 26 年 9 月 26 日
国内外の別 : 国内

〔その他〕
なし

6 . 研究組織
(1)研究代表者
鶴町 徳昭 (Noriaki Tsurumachi)
香川大学工学部准教授
研究者番号 : 50372719

(2)研究分担者
下川 房男 (Fusao Shimokawa)
香川大学工学部教授

研究者番号 : 90580598

(3)連携研究者
なし