

令和元年6月16日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H06025

研究課題名(和文)非線形メタマテリアルを用いたテラヘルツ波の超広帯域発生と検出

研究課題名(英文)Broadband generation and detection of terahertz waves by nonlinear metamaterials

研究代表者

高野 恵介(Takano, Keisuke)

信州大学・先鋭領域融合研究群環境・エネルギー材料科学研究所・助教(特定雇用)

研究者番号：70583102

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,300,000円

研究成果の概要(和文)：メタマテリアルとレーザー光およびテラヘルツ波の相互作用による、広帯域テラヘルツ波発生を中心とした非線形現象の理解と新たな機能発現を目指し研究を行った。本研究で、高強度レーザーパルス照射による金属ナノ構造中電子のトンネルイオン化に伴う電流が、広帯域テラヘルツ波発生源であることを明らかにした。自己補対金属構造の一つである金属チェッカーボードパターンによって、テラヘルツ波と金属ナノ構造を広帯域・高効率に相互作用させられることを明らかにした。金属構造近傍に集められた高強度テラヘルツ波パルスによって、量子ポイントコンタクトが形成されるような微小な原子移動が駆動されることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

広帯域テラヘルツ波光源になりうる金属ナノ構造の光応答の起源を明らかにした。さらに広帯域なテラヘルツ波発生も期待できる。その他、本研究で見出した広帯域に電磁波とナノ構造を相互作用させる手法や、強いテラヘルツ波による金属構造の変化は、メタマテリアルの新たな機能設計に寄与する。

研究成果の概要(英文)：This research aimed to understand develop applications of the non-linear electromagnetic phenomena in metamaterials and develop the electromagnetic applications. Broadband terahertz pulses are generated from metallic nanostructures irradiated with intense ultra-short laser pulses. In this study, it is revealed that the tunneling current driven by intense laser fields enhanced by the nanostructures is the source of the broadband terahertz pulses. The broadband terahertz waves can be extremely confined and absorbed in the metallic self-complementary checkerboard patterns. The quantum conductance is observed in the metallic nanoparticles, in which the atomic movements are driven by the terahertz pulses confined in the vicinity of the metallic structures.

研究分野：テラヘルツ波工学

キーワード：テラヘルツ波 メタマテリアル 非線形光学 プラズモニクス

様式 C-19, F-19-1, Z-19, CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

2000 年代初頭、電磁波の波長よりも十分に小さな構成要素の集合体によって、電磁波に対する実効的な屈折率を設計した人工媒質であるメタマテリアルの概念が生まれた。微小な構成要素で電磁波の位相変化を設計し、自在に光の伝搬を制御できることが明らかとなった。自然界には存在しないと言われていた負の屈折率もメタマテリアルで実現され、屈折率の空間分布を制御することで、これらはメタマテリアルの線形応答を利用して設計したものであるが、メタマテリアルを構成する微細構造は、線形分極だけでなく非線形分極も設計可能である。

結晶の非線形光応答を用いた光・電磁波の波長変換技術は広く応用されている。波長  $30\ \mu\text{m}$  から  $3\ \text{mm}$  程度の波長域 ( $0.1\ \text{THz}$  から  $10\ \text{THz}$  の周波数域) の電磁波であるテラヘルツ波の主要な発生方法に、非線形光学結晶の 2 次の非線形光学効果である光整流効果を利用したものがある。非線形光学結晶に超短パルスレーザーが入射すると、光整流効果によって励起光パルスの強度エンベロープに対応する非線形分極が生成され、電磁波パルスが発生する。励起光パルス幅が  $100\ \text{fs}$  程度以下になれば、発生する電磁波は数 THz の周波数にまで及ぶ。非線形光学結晶以外にも、超短パルスレーザー照射下の人工的な金属構造からのテラヘルツ波発生が報告されている。金属構造表面からテラヘルツ波を発生させる場合、結晶を用いる場合には避けられない格子振動の吸収などによるスペクトルの欠けのない広帯域な放射スペクトルが期待される。しかし、金属構造からのテラヘルツ波発生の機構は摂動的な非線形光学効果では説明されず、未だ明確ではない。

### 2. 研究の目的

超短パルスレーザー照射下の金属ナノ構造の超高速非線形現象の理解と応用を目指し、超短パルスレーザー照射下のテラヘルツ波発生のメカニズムを明らかにする。

### 3. 研究の方法

レーザー照射下の金属ナノ構造からの THz 波放射は、2006 年頃から報告されるようになった [G. Ramanandan et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 47, 374003 (2014). のレビュー論文など]。テラヘルツ波発生のメカニズムは主に二つのモデルによって説明されてきた。一つは、対称性の低い金属構造表面での 2 次の非線形光学効果である光整流効果によってテラヘルツ波が発生するというもので、 $1\ \text{GW}/\text{cm}^2$  程度以下の照射レーザーピーク強度領域で、レーザー電場の 2 乗に比例して発生するテラヘルツ波強度をよく説明する。さらに強い  $10\text{-}100\ \text{GW}/\text{cm}^2$  程度のピーク強度を持つレーザーパルス照射した場合、発生するテラヘルツ波強度はレーザー強度の 4-6 乗に比例し、さらにレーザーが強くなると非線形性の次数が下がる。高い次数の非線形性から、テラヘルツ波発生には多光子イオン化による金属中電子の放出や、レーザー光が作るポンデロモータティブポテンシャルによる電子加速などが関与していると考えられてきた。もし、多光子イオン化がテラヘルツ波発生に関与しているならば、照射するレーザー波長によって非線形次数が変化するはずである。そこで本研究では、金属ナノ構造に、光パラメトリック増幅システムを用いて発生させた広い波長域の超短パルスレーザー光を照射し、発生するテラヘルツ波の光強度依存性を測定し、テラヘルツ波発生機構を調べる。

Figure 1 に実験に用いた光学系の模式図を示す。レーザー光源には中心波長  $800\ \text{nm}$ 、繰り返し周波数  $1\ \text{kHz}$  の超短パルスレーザーを用いた。金属ナノ構造に照射するレーザーパルスは、光パラメトリック増幅 (Optical Parametric Amplifier, OPA) システム (TOPAS, Spectra-Physics 社) を用いて波長変換を行った。レーザーパルスの一部は OPA に入射させる前に、テラヘルツ波検出に用いるために分け、光学遅延ステージ及び光チョッパーを経て、サンプルから発生するテラヘルツ波と同軸に電気光学検出光学系に入射させた。サンプルには、ブロックコポリマーテンプレートをを用いたメッキプロセスで作製した金ナノロッドを用いた。 [H. Komiyama, ChemistrySelect 3, 4944 (2018)., H. Komiyama et al., Macromolecules 47, 1777 (2014).] ナノロッドは長さ約  $300\ \text{nm}$  で基板垂直方向に立ち、テンプレートの形状を反映して、周期約  $30\ \text{nm}$  の三角格子状におおよそ並んでいる。超短パルスレーザーは、金ナノロッド側から  $45$  度の角度で入射させた。発生するテラヘルツ波は、軸外し放物面鏡を用いて電気光学サンプリングに用いる厚さ  $1\ \text{mm}$  の ZnTe (110) 結晶に集光した。テラヘルツ波の電場で生じるポッケルス効果によるプローブパルスの偏光変化を波長板とバランス検出器で検出し、テラヘルツ波電場振幅を得た。光学遅延ステージを移動させ、テラヘルツ波パルスとプローブパルスの ZnTe 結晶への到達時刻を相対的に変化させることで、テラヘルツ波パルスの電場時間波形が得られる。得られたパルス波形  $E(t)$  の 2 乗を積分したものを、発生テラヘルツ波強度とした。

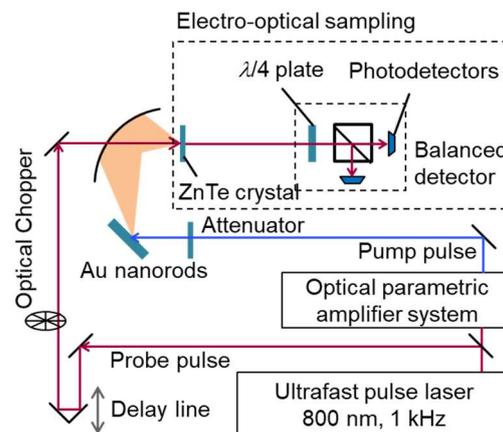


Fig. 1. 実験光学系の模式図。

#### 4. 研究成果

Figure 2 に中心波長 800 nm で発生させたテラヘルツ波強度の、レーザーパルスピーク強度依存性を示す。テラヘルツ波パルス光源としてよく用いられる InAs (111) 結晶からの発生テラヘルツ波強度と比較した。このようなレーザー強度域において、InAs 表面から主に光整流効果によってテラヘルツ波が発生する。1 GW/cm<sup>2</sup> のレーザー励起に対してすでに飽和し、レーザー光強度に対して 1.3 乗に比例している。一方、金ナノロッドでは、10-100 GW/cm<sup>2</sup> 程度の光強度に対して、5 乗に比例してテラヘルツ波強度が大きくなり、100 GW/cm<sup>2</sup> 以上のレーザー強度に対しては次数が小さくなり 1.9 乗に比例している。このようなテラヘルツ波強度の依存性は、従来から観測されており、特に 3-6 次の高い非線形性は以下のように多光子イオン化に由来すると説明されている[G. Welsh *et al.*, Phys. Rev. Lett **98**, 026803 (2007)., D. Polyushkin *et al.*, Nano Lett. **11**, 4718 (2011).など]. 金の仕事関数  $W_{Au} \sim 5.1$  eV に対し、800 nm のレーザーの光子エネルギーは 1.55 eV で、多光子イオン化には  $n \sim 3$  個の光子が必要である。レーザー強度  $I_{opt}$  の  $n$  乗に比例する密度  $N$  で放出された電子は、ナノ構造近傍のレーザー光強度分布が作るポンデロモータティブポテンシャルによって加速される。ポンデロモータティブ力は、レーザー電場の 2 乗に比例する加速度  $a \propto I$  を電子に与える。この時の電流がテラヘルツ波の発生源であるとする、発生テラヘルツ波強度は、 $I_{THz} \propto |E_{THz}|^2 \propto (aN)^2 \propto I_{opt}^{2(n+1)}$  となり、 $n \sim 3$  であればレーザー強度の 8 乗に比例することになる。しかし実験的に観測される 3~6 乗程度の強度依存性は説明されない。この不一致は、ナノ構造の共鳴によるレーザー電場の増強によって、電子放出過程が、多光子イオン化からトンネルイオン化に起因するものに遷移するために非線形次数が低下すると説明されている。

これら仮説を確かめるため、OPA によってレーザー波長を変えて、金ナノロッドからテラヘルツ波を発生させた。Figure 3 に、レーザー中心波長 600 nm, 720 nm, 800 nm, 1500 nm の励起強度に対する発生テラヘルツ波強度を示す。波長に対してレーザー強度依存性はほとんど変わらず、レーザー強度の 5 倍程度の非線形性が観測される。したがって多光子イオン化がテラヘルツ波発生に対して主要な役割を果たしていないことがわかる。もしレーザー光強度が十分に強い場合、金属からの電子放出は、多光子イオン化よりもトンネルイオン化によって生じるようになる。多光子イオン化とトンネルイオン化のどちらが支配的に生じるかは、Keldysh パラメータ  $\gamma = \omega \sqrt{2m_e W_{Au}} / (eE_s)$  によって特徴づけられる[L. Keldysh, Sov. Phys. JETP B **20**, 1307 (1965).].  $m_e$ ,  $e$ ,  $E_s$  はそれぞれ、電子質量、電気素量、ナノ構造表面の電場である。光による電子放出が生じるならば、 $\gamma \gg 1$  であれば多光子イオン化が主で、 $\gamma \ll 1$  であれば光電場によるトンネルイオン化が主な機構になる。ナノ構造表面の電場は、ナノロッドのアンテナ効果によって  $\eta$  倍に強め

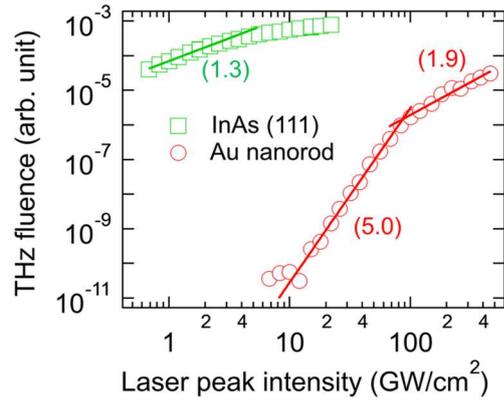


Fig. 2. InAs (111) と金ナノロッドから発生するテラヘルツ波強度の照射レーザーパルス (中心波長 800 nm) のピーク強度依存性. 図中直線と括弧内数字は、両対数グラフにおける近似直線と傾きを示す. 発表論文[1] Sci. Rep. vol. **9**, Article number: 3280 (2019) より転載.

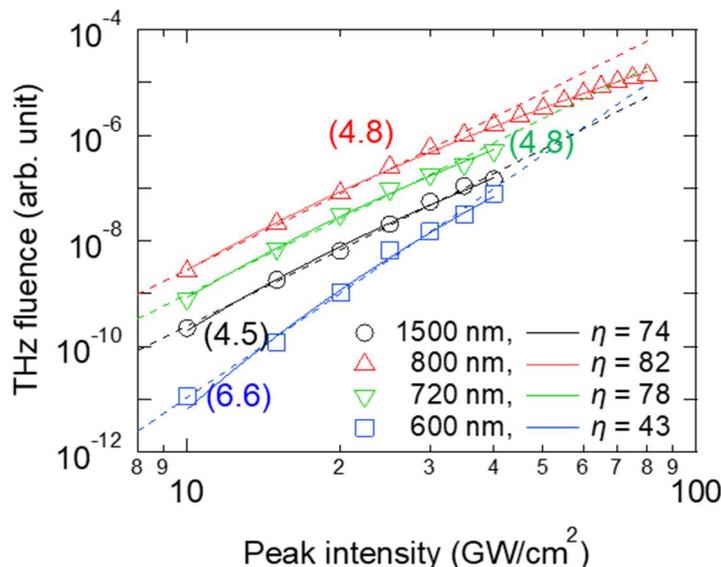


Fig. 3. 中心波長 1500 nm, 800 nm, 720 nm および 600 nm のレーザーパルスピーク強度と発生テラヘルツ波強度の関係. 破線と括弧内数字は、両対数グラフでの近似直線と傾きを示す. 直線は Eq. (1) を用いたフィッティング曲線. 発表論文[1] Sci. Rep. vol. **9**, Article number: 3280 (2019) より転載.

られているとすると、レーザー強度 $I_{opt}$ とは $E_s = \eta \sqrt{2I_{opt}/(c\epsilon_0)}$ の関係にある。  $c$ ,  $\epsilon_0$ は光速および真空の誘電率である。 金属構造による電場増強がない場合( $\eta = 0$ )には、 Figure 3 のレーザー強度は波長 800 nm に対して $\gamma = 20\sim 70$ であり、電子放出がテラヘルツ波発生に関与しているとすれば、多光子イオン化に起因すると考えられる。しかし Figure 3 の実験では波長にほとんど依存性がない。

レーザー電場によるトンネリングによって電子が放出されるとき電流密度は、Fowler-Nordheim の式[H. Fowler and L. Nordheim, Proc. R. Soc. London A. **119**, 173 (1989).]

$$J_{FN}(E_s) = \frac{e^3 E_s^3}{16\pi^2 \hbar W_{Au}} \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m_e} W_{Au}^{3/2}}{3 \hbar e E_s}\right) \quad (1)$$

で表され波長依存性がなくなる。この電流がテラヘルツ波の光源であるとする、テラヘルツ波強度は $I_{THz} \propto J_{FN}^2$ で表される。各波長におけるテラヘルツ波強度のレーザー強度依存性を、電場増強 $\eta$ をフィッティングパラメータとして、式(1)と比較した結果を Figure 3 に示した。トンネリングによって生じる電流が実験結果をよく再現する。720, 800, 1500 nm の波長に対しては、70 から 80 程度の電場増強で、600 nm に対しては、やや小さく 43 の電場増強に対応する。10-100 GW/cm<sup>2</sup> のレーザーピーク強度を持つ波長 800 nm の光に対し、 $\eta = 70\sim 80$ の電場増強は $\gamma = 0.9\sim 0.3$ 程度に対応し、トンネルイオン化が電子放出に主に寄与する光強度域となる。数十の電場増強は、他の実験でも観測されている程度の値である[P. Nagel *et al.*, Chem. Phys. **414**, 106 (2013).]. 波長 600 nm は長さ 300 nm の金ナノロッドのプラズモン共鳴外にあり、また金の吸収による光強度の減少のため、他波長に比べ低い電場増強が観測されたと考えられる。なお、式(1)のトンネル電流に加えて、ポンドロモータップポテンシャルによる電子加速が寄与しているとすれば、テラヘルツ波は $I_{THz} \propto I_{opt}^2 J_{FN}^2$ となる。しかし、この式を用いて Fig. 3 の結果を再現しようとする、数百以上の非現実的な電場増強 $\eta$ が必要となる。

以上の結果から、これまで高強度レーザーパルス照射下で観測されてきた、発生テラヘルツ波強度がレーザー強度に対し 5-6 乗に比例するという高い非線形性は、レーザー電場によるトンネルイオン化により金属構造近傍に発生する電流がテラヘルツ波光源となっていることに起因すると結論づけられる[1]。レーザーパルスによって金属表面に発生するトンネル電流( $J$ ) =  $\tau^{-1} \int J(t) dt$ は、レーザーパルス幅 $\tau$ よりも短い時間幅になっていると考えられる。本研究においては、電気光学サンプリングに用いた ZnTe の厚さによって、検出可能周波数域が 3 THz 程度以下に制限されている。さらなる広帯域テラヘルツ波発生や、金属構造制御による高効率化や偏光操作への発展が期待される。

物質の光・電磁波に対する非線形応答のさらなる増大のためには両者の効率のよい結合が必要である。2次元自己補対構造の一つであるチェッカーボードパターンを金属を用いて構成すると、その構造的な要請から広帯域な電磁波吸収が生じる。電磁波吸収は、パターンを形成する金属正方形のごく小さな接続部分で生じる。これを利用し、テラヘルツ波をその波長に比べて  $10^3$  以下のナノ領域に集中させて吸収させられることを示した[3,4]。また、金属アンテナを用いてテラヘルツ波を集中させた領域に銀ナノ粒子ペーストを塗布し、数百 kV/cm を超えるようなピーク電場を持つテラヘルツ波を照射すると、ナノ粒子間で原子移動が誘起される。この原子移動によって、ナノ粒子間に量子ポイントコンタクトが形成されることを見出した[2]。テラヘルツ波によるナノ構造加工や、抵抗変化メモリ駆動の可能性を示唆している。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- [1] [K. Takano](#), M. Asai, K. Kato, H. Komiyama, A. Yamaguchi, T. Iyoda, Y. Tadokoro, M. Nakajima, and M. I. Bakunov, "Terahertz emission from gold nanorods irradiated by ultrashort laser pulses of different wavelength," Sci. Rep. vol. 9, Article number: 3280 (2019). (査読有) DOI: 10.1038/s41598-019-39604-5
- [2] [K. Takano](#), H. Harada, M. Yoshimura, and M. Nakajima, "Quantized conductance observed during sintering of silver nanoparticles by intense terahertz pulses," Appl. Phys. Lett. vol. 112, no. 16, p. 163102 (2018). (査読有) DOI: 10.1063/1.5022706
- [3] [K. Takano](#), Y. Tanaka, G. Moreno, A. Chahadih, A. Ghaddar, X.-L. Han, F. Vaurette, Y. Nakata, F. Miyamaru, M. Nakajima, M. Hangyo, and T. Akalin, "Energy loss of terahertz electromagnetic waves by nano-sized connections in near-self-complementary metallic checkerboard patterns," J. Appl. Phys. Vol. 122, No. 6, p. 063101 (2017). (査読有) DOI: 10.1063/1.4997882
- [4] 中田陽介, 浦出芳郎, [高野恵介](#), 「金属チェッカーボードフィルムの臨界電磁応答とそのテラヘルツ波応用」応用物理, Vol. 87, No. 3, pp. 187-192 (2018). (査読有)
- [5] 加藤康作, [高野恵介](#), 田所謙, 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 Vol. 45, No. 3, pp. 153-157 (2017). (査読有)

〔学会発表〕（計 8 件）

- [1] Y. Akamine, D. Bulgarevich, K. Yamamoto, T. Furuya, H. Kitahara, J. Afalla, V. Mag-usara, K. Takano, K. N. T. Phan, K. Kato, M. Nakajima, M. Tani, "Development of metamaterial structures for THz frequency conversion devices," 2018 43rd International Conference on Infrared Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2018) (Nagoya, Sep. 9-14).
- [2] K. Kato, T. Kashihara, T. N. K. Phan, K. Takano, M. Akbari, T. Ishihara, M. Yoshimura, M. Nakajima, "Properties of terahertz wave emission from nano-porous gold excited by femtosecond laser pulses," 2018 43rd International Conference on Infrared Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2018) (Nagoya, Sep. 9-14).
- [3] (invited) K. Takano, K. Hanai, M. Yoshimura, M. Nakajima, and F. Miyamaru, "Broadband terahertz wave absorption in self-complementary and non-self-complementary patterns," Progress In Electromagnetics Research Symposium (PIERS 2018 Toyama) (Toyama International Conference Center and ANA Crowne Plaza Toyama, Aug. 1-4, 2018).
- [4] K. Takano, H. Harada, M. Yoshimura, and M. Nakajima, "Sintering metallic nanoparticles with intense terahertz pulses," MTS2017 & TeraNano8 (Okayama Convention Center, Nov. 19-23, 2017). Co-15.
- [5] K. N. T. Phan, K. Kato, K. Takano, M. Yoshimura, H. Azechi, and M. Nakajima, "Enhanced terahertz emission from microstructure fabricated from silver nanoparticles," The 6th Advanced Lasers and Photon Sources (ALPS'17), (Pacifico Yokohama, Yokohama, Apr. 18-21, 2017).
- [6] Takashi Kashihara, Kosaku Kato, Keisuke Takano, Marjan Akbari, Teruya Ishihara, Masashi Yoshimura, and Makoto Nakajima, "Terahertz radiation from nano-porous gold by irradiation of femtosecond laser pulses," The First A3 Metamaterials Forum, P-3, (Sendai, Japan, Jul. 5-7, 2016).
- [7] (依頼講演) 高野 恵介, 原田寛史, 吉村政志, 中嶋誠, 「高強度テラヘルツ波パルス照射による共鳴アンテナ近傍金属ナノ粒子の電気伝導変化」第 66 回高分子討論会(愛媛大学, Sep. 20-22, 2016), 20-2K15.
- [8] Khoa Phan ThanhNhat, 加藤 康作, 高野 恵介, 吉村 政志, 疇地 宏, 中嶋 誠, "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(パシフィコ横浜, 2017.3.14-17), (14a-211-6)

## 6. 研究組織