

■S2 群 (ナノ・量子・バイオ) - 3 編 (ナノ光エレクトロニクス)

2 章 プラズモニクスとメタマテリアル

【本章の構成】

本章では以下について解説する.

- 2-1 プラズモニクスの進展
- 2-2 メタマテリアルの進展
- 2-3 高効率光デバイスへの応用
- 2-4 光制御技術への展開と展望

■S2 群-3 編-2 章

2-1 プラズモニクスの進展

(執筆著者：福井萬壽夫，原口雅宜) [2010 年 10 月 受領]

「プラズモニクス」とは、伝搬型表面プラズモンポラリトン（以後、P-SP）と局在型表面プラズモンポラリトン（以後、L-SP）の特性を明らかにして、その特性、一般的には P-SP と L-SP の電磁界の局在性と増強、を利活用したデバイス、装置などを研究開発する“表面プラズモン工学”のことである。2002 年にロチェスタで開かれた近接場光学国際会議頃から使われ始めた言葉である。

P-SP が金属の負の誘電率によって存在することをサイエンスとして取り組んだのは Fano であり、金属グレーティング上に存在することを 1941 年に明らかにした¹⁾。P-SP の研究が本格的に始まったのは、1968 年に Otto²⁾、Kretschman & Raether³⁾ によって ATR（全反射減衰）法による P-SP の励起法が提案されてからである。

L-SP は金属微粒子に存在する。球形微粒子の L-SP の特性は、1908 年に出された Mie 理論によって解析できる⁴⁾。L-SP の特性を意識した研究は 1960 年代に始まったと言える。L-SP の注目度が高くなったのは近接場光学が興隆期に入った 1990 年代である。L-SP が存在する金属微粒子のサイズは数 nm から数百 nm であるため、L-SP の特性を観測するには微小領域を観測できる実験手段が必要で、近接場光学分野での測定手段を利活用することができるようになり、数値シミュレーション技術の発達とともに L-SP の特性研究を飛躍的に進展させた。

2-1-1 P-SP と L-SP の特性

最もシンプルな構造、例えば金属-空気、金属-ガラスの界面に沿って伝搬する P-SP に注目する。この場合、P-SP の電磁界は、界面から界面に垂直方向に指数関数的に減少するエバネセント波 (Evanescent Wave) となっている。角周波数 ω の光について、エバネセント波の界面からのしみ出し長を金属中で $1/\alpha$ 、 $1/\beta$ とすると、 $\sqrt{k_{//}^2 - \epsilon_m \omega^2/c^2}$ 、 $\sqrt{k_{//}^2 - \epsilon_d \omega^2/c^2}$ となる⁴⁾。ただし、 $k_{//}$ は P-SP の波数、 c は真空での光速、 ϵ_m 、 ϵ_d は、それぞれ金属と誘電体の誘電率である。P-SP のエネルギーは、誘電体中への流れはなく、金属-誘電体界面に沿ってのみ流れる。これは、金属平面に誘電体側から光を照射しても、P-SP の波数より小さな波数しか供給できないので、P-SP は励起できないことを意味する。そこで、通常はプリズムやグレーティングを使って、波数の不足分を補い、P-SP を励起する。

L-SP は、種々の形態の金属微粒子に存在する。取り扱いやすいのは、金属微小球での L-SP である。光の波長よりも十分に小さい金属微小球の場合、静電近似が成り立ち、L-SP の分散関係は $\epsilon_m = -\{(n+1)/n\}\epsilon_d$ となる⁴⁾。 n は L-SP のモード番号である。通常、 $n=1$ のモード（フレリッヒモードという）は電気双極子であり、金属微小球を「光アンテナ」とも呼ぶ。図 1・1 に、ある瞬間での金属微小球の中心を通る面での光強度分布を示す。電気双極子になっていることが分かる。光が金属微小球の周りにまわり付いていることも分かる。図 1・2 に L-SP の電界のしみ出し長と散乱光強度増大度を金属球の半径に対して示す。極めて微小な領域に電界が局在し、数百倍の光強度増強が生じている。L-SP の主たる利用価値はここにある。

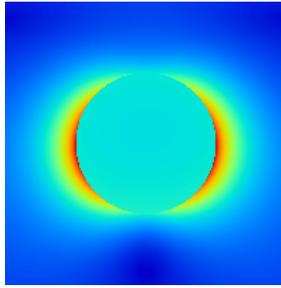


図 1・1 L-SP 共鳴時の金属微粒子断面における光強度分布

直径 50 nm の銀微粒子が真空中に置かれた場合の L-SP 共鳴時について、電界強度の絶対値の 2 乗の強度分布を示した。赤が光強度最大で青が最小を意味する。

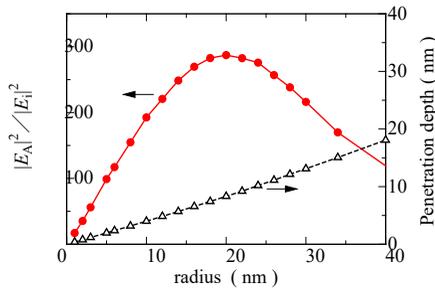


図 1・2 L-SP の電界のしみ出し長と散乱光の光強度増大度

銀微粒子が真空中に置かれた場合の Mic 理論による計算結果. EA は球表面での最大電界強度, E_i は入射光の電界強度である. 赤丸は, 散乱光の光強度増大度を表現している. 三角は, 真空側への電界のしみ出し, すなわち電界強度が最大値の $1/e$ となる距離を示す.

L-SP の電界は, 金属球の中心からの距離を R とすると, 光波長に比し金属球の半径が極めて小さいとき, $R^{-(n+2)}$ (n は L-SP のモード番号) に従って, 金属球表面から離れるとともに急激に小さくなる. 電気双極子による電界は, 電気双極子からの距離を R とすると, $1/R$, $1/R^2$, $1/R^3$ に比例する 3 つの項によって表現できる. $1/R$ の項は点光源による球面波であり, 伝搬光に相当する. $1/R^3$ の項は, $n = 1$ の L-SP の電界に相当する. $1/R^3$ の項は非伝搬成分で, 近接場光成分であり, L-SP は近接場光をまとめている. 既に述べたように, P-SP の電磁界の誘電体中へのしみ出し長 $1/\beta$ は ω に依存する. これに対して, L-SP のしみ出し長は ω に依存せず, 金属微粒子のサイズ(この場合は半径)に依存する. それゆえ, P-SP では干渉効果が生じるが, L-SP では干渉効果が生じない“回折限界がない”光である.

前述の通り, 近接場光は微小な誘電体や微小な孔の周辺に局在していて, 伝搬光とはならない. 近接場光は微小な領域に存在するので, L-SP のように近接場光強度を増強できればナノフォトニクス応用を考えたときに有用である.

2-1-2 プラズモニックデバイスの概略とその加工技術

プラズモニクスの応用研究が進められ、提案されているプラズモニックデバイスを表 2・1 に示す。センサ、光導波路、光デバイス、ナノ加工装置に分類できる。このなかで、主としてセンサと光導波路を本節で述べる。高効率エネルギー伝送・放射デバイス、光記録・再生デバイスは他節で述べられている。

ナノ加工装置は、L-SP による強い近接場光を用いて加工する装置である。前述の通り、近接場光強度は金属表面から離れると急激に減衰する。すなわち、電界強度の空間的に大きな傾きが生じ、この傾きと光強度によって、ナノオーダーで材料が加工できる⁵⁾。この性質は最近見出された現象で、ナノ光堆積技術⁵⁾やフォトリソグラフィ技術応用⁶⁾のほか、1 Tb/cm²を超えるメモリデバイスが実現できる技術⁷⁾として注目されている。

表 1・1 主要なプラズモニックデバイス

分類	応用例	
センサ	SERS(表面増強ラマン散乱), TERS(チップ増強ラマン散乱), SEIRA(表面増強赤外吸収), SEF(表面増強蛍光), バイオ・化学センサー, NSOM(走査型近接場光学顕微鏡) など	
導波路	ストリップ型, 溝型, 楔型, ギャップ型, 細線型, ドット型 遠隔場-近接場変換器 など	
光デバイス	SP結合器	エッジ, プリズム, グレーティング, Er ³⁺ イオン など
	高効率 エネルギー伝送 ・放射デバイス	発光デバイス, 光電流デバイス FRET(蛍光共鳴エネルギー移動) 光トランジスタ SPASER(誘導表面プラズモン増幅) など
	光情報処理 デバイス	光スイッチ, 光不安定素子 光変調素子, 波長フィルター 光反射器, 量子情報デバイス 画像処理システム など
	光記録・再生 デバイス	スーパーRENS(超解像近接場構造) 異常透過型デバイス など
加工装置	ナノリソグラフィ	

P-SP を利用する場合、細線型 SP⁸⁾、楔型 SP⁹⁾、溝型 SP¹⁰⁾、ギャップ型 SP¹¹⁾ が対象になるときは加工が必要となる。最も一般的で便利な手法は集束イオンビーム (FIB) を使う方法である。ただし、FIB で使用する Ga⁺イオンの衝撃によって、イオンの当たった周辺では金属における電子損失が大きくなるなどの負の影響を受ける。ナノインプリント法¹²⁾は、10 nm の精度がある加工技術であり、微細な周期構造の加工によく使用されている。プラズモニック結晶の加工技術としても期待ができる。ただ、プラズモニクスではナノインプリント技術の利活用は進んでいるとは言えない。

金属微粒子や金属の微小領域に存在する L-SP を利用する光デバイスの開発においても、微細加工技術は不可欠である。この場合も FIB は加工法として用いられるが、加工できる金属微粒子のサイズは一般的には 200 nm 程度である。蒸着した金属膜から 100 nm サイズの単一の金

金属微粒子を加工しようとする、イオン衝突による温度上昇や再スパッタによって金属微粒子が消えてしまう。一方、電子ビームによる加工は、加工プロセス条件の最適化を行う必要があるが、数十 nm サイズの金属微粒子を作ることができる。80 nm サイズで、ギャップが数 nm の二量体が作製されている¹³⁾。また、基板上に置かれた誘電体微小球に金属を蒸着したのち、微小球を取り除いたり¹⁴⁾、Ar⁺イオンでスパッタして整形したり¹⁵⁾することで、100 nm サイズの金属微細構造や金属微粒子ができる。

2-1-3 プラズモニクセンサ

センサ分野はプラズモニクスの最も得意とする分野で、角度スキャン ATR センサは約 20 年前に市販され、今もバイオ、化学、ライフサイエンス分野で広く利活用されている¹⁶⁾。近年は、角度・波長同時スキャン ATR センサ¹⁷⁾や、携帯型ではあるが高精度の角度スキャン ATR センサ¹⁸⁾が開発されている。ATR センサはプリズムを必要とするので、体積が大きくなる。一方、L-SP は光の直接照射で励起できるので、センサの小型化や計測光学系の簡素化が容易になる。そのため、最近では L-SP 利用のバイオ・化学センサが研究対象となっている。金属微小球の周囲媒質が変わることによって生ずる吸光度のピーク波長のシフトなどの吸光度スペクトル変化¹⁹⁾を利用するセンサである。例えば、6 種類の異なる免疫グロブリン (抗体) に対し、異なる密度のタンパク質 (抗原) を同時にセンシングできるプロテオミクス用バイオアレイセンサが開発されている²⁰⁾。

最も研究されているセンサは、ラマン散乱信号の高感度計測ができる SERS センサ²¹⁾と TERS センサ²²⁾である。ラマン散乱法は分子状態、分子の特定ができるなど、物性研究には欠かせない測定手段であるが、その欠点は散乱断面積が小さいことである。したがって、単一分子を対象とすると、極端に測定が難しくなる。ラマン散乱光の周波数と入射光のそれとが同じであると仮定すると、ラマン信号強度は入射光の電界の 4 乗に比例する。L-SP 特性、すなわち、光の局在性と電界増強、を巧みに使い入射光電界を増強すれば、ラマン信号強度が飛躍的に増大する。SERS センサと TERS センサの両者とも同様のセンシング原理に基づいて開発されたが、TERS センサの方が汎用性は高い。SERS センサの場合、金属微粒子近傍の特定の場所に存在する分子の情報のみしか得られない。一方、TERS センサの場合、移動できる金属探針の先端部に存在する L-SP を用いるので、金属探針を動かせば、広い範囲でナノ領域からのラマン信号を観測できるという優れた観測手段である。更に、TERS センサの場合、ラマン信号のマッピングができるので、ラマンイメージも得ることができる。

その他、赤外吸収の増大^{23),24)}や蛍光強度の増大²⁵⁾を L-SP を用いて実現しているセンサがあり、多彩である。

2-1-4 プラズモニク光デバイス

プラズモニクスによって光回路の要素を作製する研究が広く行われている。第一に、プラズモニク導波路²⁶⁾である。ストライプ型²⁷⁾、細線型⁸⁾、楔型⁹⁾、溝型¹⁰⁾、ギャップ型¹¹⁾、ドット型²⁸⁾が代表的な導波路である。ドット型以外は P-SP を用いている。金属を用いるので、光損失により P-SP の伝搬距離は誘電体を用いる光導波路と比較して短い。にも関わらずプラズモニク導波路が研究される理由は、①プラズモニク光デバイスとの相性が良い、②光回路のサイズが小さくなれば、伝搬距離の長さは重要度が低くなる、③ギャップ型のように導波路

金属を電極として利用すれば、導波路に直接光デバイスを組み込むことが可能となり、光回路のダウンサイジングになる、などである。ドット型²⁸⁾は、L-SPを利用した導波路で、近接場光結合より光エネルギーが運ばれる。ある金属ドットに生じる電気双極子が隣の金属ドットに電気双極子を誘起させ、その誘起した電気双極子が更に隣の金属ドットにと続くので、左右に直線状に並んだ金属ドットを考えると、光エネルギーは左右に伝搬できる。金属ドットそのものが光エネルギーを常に消散するので、金属ドット型における光エネルギーの伝搬距離はかなり小さくなる。それゆえ、ドット型が意味のある導波路になるのは、近接場光を制御するナノフォトニック回路においてである。

光情報処理デバイスを初め多くの光デバイスに用いられているのがプラズモニック結晶²⁹⁾である。プラズモニック結晶は、当初、フォトニック結晶との対比で議論され、金属が持つ光損失機構から考えて、将来性があるとは思われていなかった。しかし、それは、3次元結晶の場合で、2次元、1次元のプラズモニック結晶は有用³⁰⁾であることが示されている。すなわち、光の局在、光強度の増強が簡単にでき、他節で議論されるようにプラズモンバンドも利用して有用な光デバイスに結び付けることができる。種々の応用研究が進められている光の異常透過現象³¹⁾にもプラズモニック結晶が使われ、微小孔に3次の光学非線形定数の大きな材料を詰め、光変調器が開発されている³²⁾。

光情報デバイスの基本デバイスとして、方向性結合器³³⁾、光反射器^{34),35)}、フィルタ³⁵⁾⁻³⁹⁾、分岐^{34),39),40)}、干渉計^{36),41),42)}、光スイッチ⁴²⁾、光変調素子⁴²⁾、光増幅器⁴³⁾、光安定素子⁴⁴⁾などの研究開発が活発に行われている。特に、マイクロ光回路の開発をターゲットにしたP-SP利用の光デバイスが広く行われている。ストライプ型、溝型、ギャップ型の各導波路を使ったデバイスは次のようなものである。ストライプ型導波路では、方向性結合器³³⁾、光反射器³⁴⁾、スプリッタ³⁴⁾、フィルタ³⁴⁾、マッハ・ツェンダー干渉計⁴²⁾が研究されている。溝型導波路では、フィルタ^{36),38)}、分岐³⁶⁾、マッハ・ツェンダー干渉計³⁶⁾、リング共振器^{36),38)}などである。ギャップ型導波路では、光反射器³⁵⁾、スプリッタ^{39),40)}、フィルタ^{35),37),39)}、干渉計⁴¹⁾などである。これらの取り組みを見ると、すぐにでもプラズモニック回路ができそうであるが、実用化には不十分な点が多く、何段ものブレイクスルーが必要である。特に、光スイッチ⁴²⁾、光変調器⁴²⁾、光増幅器⁴³⁾、光安定素子⁴⁴⁾については、マイクロ光回路として適当なサイズのものがない。今後、多くの基礎研究が必要である。他のデバイスについては、企業がその気になれば、実用化はそれほど難しくない。

このなかで、実用化に向け有利な構造をしているのはギャップ型である。現在、実験報告がよく行われているストライプ型は、導波路幅を狭くすると細線型のP-SPが伝搬するようになる。加工は比較的しやすいので、利用もしやすい。しかし、横方向の光閉じ込めは弱いので、急激な曲げの実現は難しく、また細線周りへの光しみ出しがあり、高い密度の配線は難しい。溝型は、P-SPが溝に閉じ込められていて、P-SPの特性は溝表面の平滑度には左右されないので加工の平面精度は余り要求されない。しかし、溝を作る平面角度の制御など加工には技術が必要で、特殊な用途には向くが、汎用性には乏しい。ギャップ型は、スタブを入れることでP-SPの伝搬の制御が簡単にでき³⁹⁾、ギャップを構成する金属を電極とすれば、ギャップに埋め込んだ電気光学材料の物性を変えることができる。すなわち、光スイッチや光変調器を構造の工夫によって開発できるという利点を有する。加工も比較的容易にできるので、今後のプラズモニック導波路の有力候補と言ってよい。

2-1-5 最近の進展

プラズモニクスの応用として、高効率光デバイス^{45),46)}やメタマテリアル⁴⁷⁾分野などが非常に活発で、興味深い報告が多数あるが、他節で触れるのでここでは割愛する。既に述べたように、金属微粒子の二量体構造での LSP 共鳴においては、ギャップに非常に大きな光電界が発生する。そこで、これを利用した“光アンテナ”のセンサデバイス⁴⁸⁾、受光素子⁴⁹⁾や非線形光学⁵⁰⁾に関する研究が活発に行われている。その背景として、プラズモン分野での加工技術への半導体微細加工技術の利用が進み、これまでに比べ、多くの研究グループが二量体構造に関する実験を行うことが可能となったことによる。TERS については、カーボンナノチューブ試料に探針で応力を加えて空間分解能 4 nm の TERS 信号イメージを得る報告⁵¹⁾がある。TERS に関する研究のポイントが、どのように単一分子検出するかという問題から、単一分子検出を前提に TERS をどのように使うかというテーマに研究がシフトしていることを端的に表している。

SERS に関しては、細胞内に金属微粒子を取り込ませ細胞内のラマンイメージングを行う研究⁵²⁾が進んでいる。これまで測定が困難であった細胞内のラマン像を得るのに 1 分程度ででき、バイオサイエンス分野での今後の展開が期待できる。

生体内に金属微粒子を取り込ませ、体外から赤外光を照射し、LSP 共鳴時に金属微粒子で発生する熱を利用し、病変部位の検出⁵³⁾や癌治療をする⁵⁴⁾研究が進みだした。赤外光は皮下数センチ程度到達すること、金属の種類を選べば副作用の少ない治療法となりうることから、本手法はこれまでとは全く異なる癌治療法として注目されており、新しいプラズモン応用技術として期待できる。

プラズモン導波路研究²⁷⁾では、微細加工技術を用いて導波構造やデバイス構造を作製し、その光学特性を計測する報告が増えてきている。特に、周波数が低いと P-SP の伝搬距離が長くなるので、通信波長帯での実用化研究が増えている。例えば、シリコン細線導波路からギャップ型プラズモン導波路へと光エネルギーを伝えて、ギャッププラズモン導波路を利用したファブリ・ペロー共振構造を実現した構造⁵⁵⁾や、プラズモン導波路や他のナノ光回路に用いることを意識して、ギャッププラズモン構造を用いたレーザー発振器⁵⁶⁾などが報告されている。

■参考文献

- 1) U. Fano : “The Theory of Anomalous Diffraction Gratings and of Quasi-Stationary Waves on Metallic Surfaces (Sommerfeld's Waves),” *J. Opt. Soc. Am.*, vol.31, pp.213-222, 1941.
- 2) A. Otto : “Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection,” *Z. Phys.*, vol.216, pp.398-410, 1968.
- 3) E. Kretschman and H. Raether : “Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light (Surface plasma waves excitation by light and decay into photons applied to nonradiative modes),” *Z. Naturforsch.*, vol.23A, pp.2135-2136, 1968.
- 4) 福井萬壽夫, 大津元一 : “光ナノテクノロジーの基礎,” オーム社, 2003.
- 5) T. Yatsui, T. Kawazoe, M. Ueda, Y. Yamamoto, M. Kourogi, and M. Ohtsu : “Fabrication of nanometric single zinc and zinc oxide dots by the selective photodissociation of adsorption-phase diethylzinc using a nonresonant optical near field,” *Appl. Phys. Lett.*, vol.81, pp.3651-3653, 2002.
- 6) A. Tarun, M.R.H. Daza, N. Hayazawa, Y. Inouye, and S. Kawata : “Apertureless optical near-field fabrication using an atomic force microscope on photoresists,” *Appl. Phys. Lett.*, vol.80, pp.3400-3402, 2002.
- 7) K. Goto Y. Kim, T. Kirigaya, and Y. Masuda : “Near-Field Evanescent Wave Enhancement with Nanometer-Sized Metal Grating and Microlens Array in Parallel Optical Recording Head,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.43, pp.5814-

- 5818, 2004.
- 8) H. Ditlbacher, A. Hohenau, D. Wagner, U. Kreibitz, M. Rogers, F. Hofer, F.R. Aussenegg, and J.R. Krenn : "Silver Nanowires as Surface Plasmon Resonators," *Phys. Rev. Lett.*, vol.95, 257403, 2005.
 - 9) A.D. Boardman, G.C. Aers, and R. Teshima : "Retarded edge modes of a parabolic wedge," *Phys. Rev. B*, vol.24, pp.5703-5712, 1981.
 - 10) S.I. Bozhevolnyi, V.S. Volkov, E. Devaux, and T.W. Ebbesen : "Channel Plasmon-Polariton Guiding by Subwavelength Metal Grooves," *Phys. Rev. Lett.*, vol.95, 046802, 2005.
 - 11) D.F.P. Pile, T. Ogawa, D.K. Gramotnev, Y. Matsuzaki, K.C. Vernon, K. Yamaguchi, T. Okamoto, M. Haraguchi, and M. Fukui : "Two-dimensionally localized modes of a nanoscale gap plasmon waveguide," *Appl. Phys. Lett.* vol.87, 261114, 2005.
 - 12) L.J. Guo : "Nanoimprint Lithography: Methods and Material Requirements," *Adv. Mater.*, vol.19, pp.495-513 (2007).
 - 13) K. Ueno, S. Juodkazis, T. Shibuya, V. Mizeikis, Y. Yokota, and H. Misawa : "Nanoparticle-Enhanced Photopolymerization," *J. Phys. Chem. C*, vol.113, pp.11720-11724, 2009.
 - 14) T.R. Jensen, M.D. Malinsky, C.L. Haynes, and R.P. Van Duyne : "Nanosphere Lithography: Tunable Localized Surface Plasmon Resonance Spectra of Silver Nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*, vol.104, pp.10549-10556, 2000.
 - 15) C.-W. Kuo, J.-Y. Shiu, and P. Chen : "Size- and Shape-Controlled Fabrication of Large-Area Periodic Nanopillar Arrays," *Chem. Mater.*, vol.15, pp.2917-2920, 2003.
 - 16) J.N. Anker W.P. Hall, O. Lyandres, N.C. Shah, J. Zhao, and R.P. Van Duyne : "Biosensing with plasmonic nanosensors," *Nature materials*, vol.7, pp.442-453, 2008.
 - 17) T. Hayashi, H. Fukumoto, T. Okamoto, M. Haraguchi, and M. Fukui : "Experimental instrument for observing angle- and frequency- scanned attenuated total reflection spectra," *Rev. Sci. Instrum.* vol.67, pp.3039-3043, 1996.
 - 18) M. Naya, T. Kubo, N. Mori, H. Shimizu, and H. Otsuka : "Highly Sensitive SPR Sensor Using a Monolithic Prism Tip," *FujiFilm Res & Dev*, vol.50, pp.51-54, 2005.
 - 19) T. Okamoto, I. Yamaguchi, and T. Kobayashi : "Local plasmon sensor with gold colloid monolayers deposited upon glass substrates," *Opt. Lett.* vol.25, pp.372-374, 2000.
 - 20) T. Endo, K. Kerman, N. Nagatani, H.M. Hiepa, D.K. Kim, Y. Yonezawa, K. Nakano, and E. Tamiya : "Multiple Label-Free Detection of Antigen-Antibody Reaction Using Localized Surface Plasmon Resonance-Based Core-Shell Structured Nanoparticle Layer Nanochip," *Anal.Chem.*, vol.78, pp.6465-6475, 2006.
 - 21) K. Hering, D. Cialla, K. Ackermann, T. Dorfer, R. Moller, H. Schneidewind, R. Mattheis, W. Fritzsche, P. Rosch, and J. Popp : "SERS: a versatile tool in chemical and biochemical diagnostics," *Anal. and Bioanal. Chem.*, vol.390, pp.113-124, 2008.
 - 22) E. Bailo and V. Deckert : "Tip-enhanced Raman scattering," *Chem. Soc. Rev.*, vol.37, pp.921-930, 2008.
 - 23) M. Osawa : "Dynamic Processes in Electrochemical Reactions Studied by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy (SEIRAS)," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol.70, pp.2861-2880, 1997.
 - 24) J. Kundu, F. Le, P. Nordlander, and N.J. Halas : "Surface enhanced infrared absorption (SEIRA) spectroscopy on nanoshell aggregate substrates," *Chem. Phys. Lett.*, vol.452, pp.115-119, 2008.
 - 25) S. Kühn, U. Hakanson, L. Rogobete, and V. Sandoghdar : "On-command enhancement of single molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nano-antenna," *Phys. Rev. Lett.*, vol.97, 017402, 2006.
 - 26) D.K. Gramotnev and S.I. Bozhevolnyi : "Plasmonics beyond the diffraction limit," *Nat. Photon.* vol.4, pp.83-91, 2010.
 - 27) W.L. Barnes, A. Dereux, and T.W. Ebbesen : "Surface plasmon subwavelength optics," *Nature*, vol.424, pp.824-830, 2003.
 - 28) S.A. Maier, M.L. Brongersma, P.G. Kik, and H.A. Atwater : "Observation of near-field coupling in metal nanoparticle chains using far-field polarization spectroscopy," *Phy. Rev. B*, vol.65, 193408, 2002.
 - 29) E.R. Brown and O.B. McMahon : "Large electromagnetic stop bands in metalodielectric photonic crystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol.67, pp.2138-2140, 1995.
 - 30) N.N. Lepeshkin, A. Schweinsberg, G. Piredda, R.S. Bennink, and R.W. Boyd : "Enhanced Nonlinear Optical Response of One-Dimensional Metal-Dielectric Photonic Crystals," *Phys. Rev. Lett.*, vol.93, 123902, 2004.
 - 31) T.W. Ebbesen, H.J. Lezac, H.F. Ghaemi, T. Thio, and P.A. Wolff : "Extraordinary optical transmission through

- sub-wavelength hole arrays,” *Nature*, vol.391, pp.667-669, 1998.
- 32) I.I. Smolyaninov, A.V. Zayats, A. Stanishevsky, and C.C. Davis : “Optical control of photon tunneling through an array of nanometer-scale cylindrical channels,” *Phys. Rev. B*, vol.66, 205414, 2002.
 - 33) A. Boltasseva, T. Nikolajsen, K. Leosson, K. Kjaer, M.S. Larsen, and S.I. Bozhevolnyi : “Integrated optical components utilizing long-range surface plasmon polaritons,” *J. Lightw. Technol.*, vol.23, pp.413-422, 2005.
 - 34) J.-C. Weeber, M.U. González, A.-L. Baudrion, and A. Dereux : “Surface plasmon routing along right angle bent metal strips,” *Appl. Phys. Lett.*, vol.87, 221101, 2005.
 - 35) B. Wang and G.P. Wang : “Plasmon Bragg reflectors and nanocavities on flat metallic surface,” *Appl. Phys. Lett.*, vol.87, 013107, 2005.
 - 36) S.I. Bozhevolnyi, V.S. Volkov, E. Devaux, J.Y. Laluet, and T.W. Ebbesen : “Channel plasmon subwavelength waveguide components including interferometers and ring resonators,” *Nature*, vol.440, pp.508-511, 2006.
 - 37) M. Haraguchi, Y. Matsuzaki, T. Tsuzura, T. Okamoto, and M. Fukui : “Plasmonic waveguides with wavelength selective function,” *Proc. SPIE 7033, 70330V*, 2008.
 - 38) V.S. Volkov, S.I. Bozhevolnyi, E. Devaux, J.-Y. Laluet, and T.W. Ebbesen : “Wavelength Selective Nanophotonic Components Utilizing Channel Plasmon Polaritons,” *Nano Lett.*, vol.7, pp.880-884, 2007.
 - 39) Y. Matsuzaki, T. Okamoto, M. Haraguchi, M. Fukui, and M. Nakagaki : “Characteristics of gap plasmon waveguide with stub structures,” *Opt. Express*, vol.16, pp.16314-16325, 2008.
 - 40) K. Tanaka and M. Tanaka : “Simulations of nanometric optical circuits based on surface plasmon polariton gap waveguide,” *Appl. Phys. Lett.*, vol.82, pp.1158-1160, 2003.
 - 41) L. Chen, B. Wang, and G.P. Wang : “High efficiency 90° bending metal heterowaveguides for nanophotonic integration,” *Appl. Phys. Lett.*, vol.89, 243120, 2006.
 - 42) T. Nikolajsen, K. Leosson, and S.I. Bozhevolnyi : “Surface plasmon polariton based modulators and switches operating at telecom wavelength,” *Appl. Phys. Lett.*, vol.85, pp.5833-5835, 2004.
 - 43) J. Seidel, S. Grafstrom, and L. Eng : “Stimulated Emission of Surface Plasmons at the Interface between a Silver Film and an Optically Pumped Dye Solution” *Phys. Rev. Lett.*, vol.94, 177401, 2005.
 - 44) Y. Shen and G.P. Wang : “Optical bistability in metal gap waveguide nanocavities,” *Opt. Express*, vol.12, pp.8421-8426, 2008.
 - 45) K. Okamoto, I. Niki, A. Shvartser, Y. Narukawa, T. Mukai, and A. Scherer : “Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells,” *Nat. Mat.*, vol.3, pp.601-605, 2004.
 - 46) Y. Nishijima, K. Ueno, Y. Yokota, K. Murakoshi, and H. Misawa : “Plasmon-Assisted Photocurrent Generation from Visible to Near-Infrared Wavelength Using a Au Nanorods/TiO₂ Electrode,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol.1, pp.2301-2306, 2010.
 - 47) T. Tanaka : “Plasmonic Metamaterials Produced by Two-photon-induced Photoreduction Technique,” *J. Laser Micro/Nanoeng.*, vol.3, pp.152-156, 2008.
 - 48) S.S. Acimovic, M.P. Kreuzer, M.U. González, and R. Quidant : “Plasmon Near-Field Coupling in Metal Dimers as a Step toward Single-Molecule Sensing,” *ACS Nano*, vol.3, pp.1231-1237, 2009.
 - 49) L. Tang, S.E. Kocaqbas, S. Latif, A. Okay, D.-S. Ly-Gagnon, K.C. Saraswat, and D.A.B. Miller : “Nanometre-scale germanium photodetector enhanced by a near-infrared dipole antenna,” *Nature Photonics*, vol.2, pp.226-229, 2008.
 - 50) T. Okamoto, Y. Matsushita, M. Haraguchi, and M. Fukui : “Plasmonic Nonlinear Optical Effect of Hot Spot on the Nonlinear Material,” *Abstract of the 7-th Asia-Pacific Conference on Near-field Optics (APNFO-7)*, p.95, Jeju, Nov. 2009.
 - 51) T. Yano, P. Verma, Y. Saito, T. Ichimura, and S. Kawata : “Pressure-assisted tip-enhanced Raman imaging at a resolution of a few nanometers,” *Nature photonics*, vol.3, pp.473-477, 2009.
 - 52) A. Sujith, T. Itoh, H. Abe, K. Yoshida, M. Kiran, V. Buju, and M. Ishikawa : “Imaging the cell wall of living single yeast cells using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol.394, pp.1803-1809, 2009.
 - 53) S. Mallidi, T. Larson, J. Tam, P.P. Joshi, A. Karpiouk, K. Sokolov, and S. Emelianov : “Multiwavelength Photoacoustic Imaging and Plasmon Resonance Coupling of Gold Nanoparticles for Selective Detection of Cancer,” *Nano Letters*, vol.9, pp.2825-2831, 2009.

- 54) C.-L. Chen, L.-R. Kuo, C.-L. Chang, Y.-K. Hwu, C.-K. Huang, S.-Y. Lee, K. Chen, S.-J. Lin, J.-D. Huang, and Y.-Y. Chen : "In situ real-time investigation of cancer cell photothermolysis mediated by excited gold nanorod surface plasmons," *Biomaterials*, vol.31, pp.4104-4112, 2010.
- 55) C. Delacour, S. Blaize, P. Grosse, J.M. Fedeli, and A. Bruyant : "Efficient Directional Coupling between Silicon and Copper Plasmonic Nanoslot Waveguides: toward Metal-Oxide-Silicon Nanophotonics" *Nano Lett.*, vol.10, pp.2922-2926, 2010.
- 56) M.T. Hill, M. Marell, E.S.P. Leong, B. Smalbrugge, Y. Zhu, M. Sun, P.J. van Veldhoven, E.J. Geluk, F. Karouta, Y.-S. Oei, R. Nötzel, C.-Z. Ning, and M.K. Smit : "Lasing in metal- insulator-metal sub-wavelength plasmonic waveguides," *Opt. Express*, vol.17, pp.11107-11112, 2009.

■S2 群-3 編-2 章

2-2 メタマテリアルの進展

(執筆: 石原照也) [2010年10月受領]

電磁波に対してその波長よりも十分に小さい構造をうまくデザインすると、負の屈折率などの通常の物質ではありえない応答が生じる場合がある。これをメタマテリアルと呼ぶ。本章ではそのようなことが生じる原理とその性質について、現在までの進展を光領域のメタマテリアルに重点をおいて述べる。この分野に関連する物理の発展に関しては Ramakrishna と Grzegorzcyk によるレビュー¹⁾が参考になる。

2-2-1 負の屈折率

物質中のマクスウェル方程式は平面波 \vec{E} , $\vec{H} \propto \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t)$ に対して

$$\vec{k} \times \vec{E} = \omega\mu\mu_0\vec{H}, \quad \vec{k} \times \vec{H} = -\omega\epsilon\mu\epsilon_0\vec{E}$$

となる。これを組み合わせると、分散関係 $k^2 = (\omega/c)^2\epsilon\mu$ が得られる。伝搬波が許されるためには、 ϵ と μ の積が正であることが必要条件となる。通常光学領域では $\mu=1$ であるので、平面波が存在するのは $\epsilon>0$ の場合であるが、仮に ϵ と μ が同時に負であっても平面波解は存在することになる。 $\epsilon<0$, $\mu<0$ のとき、マクスウェル方程式は \vec{E} , \vec{H} , \vec{k} が通常と逆に左手の関係を持つので、このような媒質を左手系媒質と呼ぶ。ポインティングベクトル $\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}$ であるから、 \vec{k} と \vec{S} は反平行になる。通常の右手系媒質¹からこのような物質に光が入射するとき、界面に平行な波数ベクトルが保存されること: $k_1 \sin \theta_1 = k_2 \sin \theta_2$ とエネルギーの流れが保存されることから、折り返すように屈折することになる。これは屈折率が負であることを意味している。すなわち ϵ と μ が同時に負である場合に屈折率が負となる²⁾。左手系という名前は旋光性を連想させるが、これとは全く別の概念なので、最近では負屈折率媒質 (Negative Index Material: NIM) と呼ばれることが多くなっている。媒質が負の屈折率を持つとドップラー効果、チェレンコフ効果、光の放射圧が通常と逆向きになるなど、様々な常識はずれの性質を持つことになる。更に興味深いのはイメージング機能である。 ϵ_1 , μ_1 の媒質に対して $\epsilon_2 = -\epsilon_1 < 0$, $\mu_2 = -\mu_1 < 0$ の平板状物体は、その近傍のある点からでた光を反射なしに反対側の点に結像する。作図してみると明らかのように平板から a だけ離れた点は厚さ d の平板の後ろ面から $d - a$ だけ離れたところに焦点を結ぶ。すなわち、焦点距離は $2d$ であって、平板前面より d 以上はなれると像を結ぶことはできない。また、この「レンズ」は通常のレンズと異なり、像を正立のまま転送する。これらの議論は 1967 年に Veselago によってなされたものであるが、このような条件を満たす物質が見つからなかったため、その後長い間注目を集めることはなかった。

2-2-2 人工電磁媒質

誘電率や透磁率は原子の電磁応答を巨視的なスケールで記述する際に現れるパラメータである。もしも平均のとり方が磁束密度と磁場で同じであるなら、透磁率は 1 となってしまう。しかし、人工構造の (波長より十分に小さい) 構造単位に対してマクスウェル方程式の積分形を考えてみると、磁束密度と電束密度は面積分で、磁場と電場は線積分で定義すべきことが分かる。これを原子よりは十分大きく、注目する電磁波の波長よりは十分に小さいスケールの人

工構造で行うと、透磁率を負にできる可能性がでてくる。非磁性原子を用いて、磁気共鳴を生じさせるためには、切れ目をいれた導体のリング（分割リング共振器）が利用できる。リングの軸に垂直な磁場に対して、ある周波数で共鳴が生じる³⁾。有効透磁率が1から変化しうる理由は単位構造の中の場合が不均一であるからである。このように構造単位の電磁場を微視的に計算してから粗視化して有効透磁率を求める考え方の詳細については文献⁴⁾を参照されたい。人工構造による磁気応答の実証は波長が長く、サブ波長構造の作製が容易なマイクロ波領域において、最初に行われた。このマイクロ波領域においては、誘電率が負の媒質は存在しないため、金属細線の集合体⁵⁾と組み合わせることにより、メタマテリアルによる負の屈折の実証が行われた^{6,7)}。このように、世界初の負の屈折率媒質は、負の誘電率と透磁率を別々の構造によって実現し、それを組み合わせることによって実現されたのである。

2-2-3 メタマテリアルによるイメージング

負の屈折率を持った平面レンズは、伝搬波のみならずエバネッセント波に対しても結像作用を持つことを示すことができる⁸⁾。したがって、伝搬波もエバネッセント波も像面で同じであるから、像を再構成するすべての情報はそろっていることになる。その意味で負の屈折率（真空とインピーダンスマッチさせる場合は誘電率 -1 、透磁率 -1 で屈折率 -1 ）を持つスラブを完全レンズと呼ぶ。完全レンズはその条件からのずれに対してはなほだ敏感であることが指摘されている。損失を0にして完全レンズを実現するために、光学利得を導入することが提案されている。完全レンズの条件が満たされていない程度もある程度の解像度は可能であり、これをスーパーレンズと呼ぶ。うまくデザインされたメタマテリアルを用いれば、近接場顕微鏡を並列化して、実時間のサブ波長イメージングが可能となることが期待される。

近接場を近接場に変換するスーパーレンズでは、利用できる場面は極めて限られている。しかし、最近非等方的なメタマテリアルによって近接場を伝搬場に変換する技術が開発された⁹⁾。このようなものをハイパーレンズと呼ぶ。この技術を発展させれば、リアルタイムでのサブ波長像観察や可視光によるナノリソグラフィーが可能になる可能性がある。

2-2-4 光領域のメタマテリアルデザイン

サブ波長分解能を実現する完全レンズはマイクロ波領域よりも波長の短い可視光領域での利用価値が高い。しかし、分割リングと細線の組合せをスケールダウンするだけでは周波数が高くなるにつれ金属は完全導体ではなくなり、電場が金属中に侵入するため損失が大きくなるため、光領域の負の屈折の実現は難しい。分割リングを最大限に抽象化した、金属板片を誘電体で挟んで積層したサンドイッチ構造において近赤外での透磁率共鳴、負の屈折の実現に成功した¹⁰⁾。一方、金属/誘電体/金属の三層構造に正方配列で孔をあけた構造（ダブルフィッシュネット構造）は磁気的な応答をする部分と、負の誘電率を持つ金属細線的な部分が巧みに組み合わせられており、負の屈折率を示すことが報告された¹¹⁾。その後、この構造は損失が小さくなるように最適化され¹²⁾、性能係数（屈折率の虚部に対する実部の比）が3の共鳴が報告され、2007年になって、目に見える780 nmの光での負の屈折が実現している¹²⁾。負の屈折率を持つ物質は本質的に分散があるため、損失が無視できないという議論がなされることがある（しかし、それは1でない屈折率を持つすべての物質に対してもあてはまることである）。メタマテリアルを励起することにより、利得を持たせ、損失を補償することが提案され、最近実証されてい

る¹⁴⁾。

2-2-5 薄膜試料における有効誘電率，透磁率の決定

光領域では3次元的な構造を作製するのが極めて困難であるので，負の屈折率は間接的な方法で確認せざるを得ない。スミス，スクリス (Soukoulis) らは単位胞一層の複素透過率と複素反射率を実験的に測定することで，3次元構造に対する有効誘電率と有効透磁率を決定する手続きが用いられる¹⁵⁾。与えられた構造に対して転送行列を用いると，複素透過率と複素反射率が得られる。これを再現するような一様な有効媒質があったとして，その誘電率と透磁率を決定するという考え方である。垂直入射における Fresnel 方程式は複素屈折率と複素インピーダンスについて解くことができ、

$$\tilde{n} = \pm \cos^{-1} \left(\frac{1 - \tilde{r}^2 - \tilde{t}^2}{2\tilde{t}} \right), \quad \tilde{Z} \pm \left(\frac{(1 + \tilde{r})^2 - \tilde{t}^2}{(1 - \tilde{r})^2 - \tilde{t}^2} \right)^{1/2}$$

となる。複号は $\text{Im } \tilde{n} > 0$, $\text{Re } \tilde{Z} > 0$ となるように選ぶ。そのうえで $\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\epsilon}\tilde{\mu}}$, $\tilde{Z} = \sqrt{\tilde{\mu}/\tilde{\epsilon}}$ の関係を使って有効誘電率と有効透磁率を求めることができる。基板の上にメタマテリアルが載った場合の求め方については文献で議論されている。マイクロ波領域ではベクトルネットワークアナライザによって波の振幅と位相が複素 S パラメータという形で直接的に求められる。テラヘルツ波領域ではフェムト秒レーザーを用いた時間分解分光法で複素光学定数を求めることができる。光領域ではマッハ・ツェンダー干渉計やマイケルソン干渉計を用いて複素光学定数が求められている^{16),17)}。

2-2-6 無反射現象とその拡張

通常物質では透明であっても，屈折率が1でなければ，反射が生じる。しかし， p 偏光の光に対してある角度で反射率が0になるブリュースター現象は様々な場面で利用されている。この現象が p 偏光のみに対して起こる非対称性は光領域において透磁率が1であって，磁気的な応答がないからである。 s 偏光でブリュースター現象を実現できるデモンストレーションは分割リングメタマテリアルを用いてマイクロ波領域で¹⁸⁾，行金属誘電体多層膜を用いて光領域で報告されている¹⁹⁾。

カイラル構造を利用すると特定の円偏光に対して，任意の入射角度において，反射も屈折も存在しないような状況が生じる場合があることが最近示された²⁰⁾。これはカイラル構造においては，電気分極と磁化が電場と磁場の両方から生成されるため，電気分極と磁化が両方とも零となるような条件が存在するためであり，円偏光にとっては，真空状態がもう一つあることを意味している。

2-2-7 写像光学とクローキング

メタマテリアルを用いて誘電率と透磁率の空間分布を独立に制御すると，波動インピーダンスを一定に保ったまま，屈折率の分布を変えることができる。このことを利用してある領域の周りを光が迂回するようにデザインすることができる²¹⁾。これをクローキング (隠れ蓑) 装置と呼び，既にマイクロ波領域で実証されている²²⁾。誘電率や透磁率を空間の各点において自由に設計することができれば，光の伝搬を任意に制御することができる。これは一般相対性理論において重力場が光の伝搬経路をゆがめることと同様な現象である。

2-2-8 今後の展望

サブ波長人工構造を用いて、光の反射や伝搬を自由に制御することができることが明らかになってきた。これまで材料に大きく依存してきた光デバイスが、構造デザインによる大きな自由度を獲得したことの意味は大きい。現在のメタマテリアルは比較的単純な分布型 LC 共振回路に他ならないが、電子回路が様々な機能を持つように、メタマテリアルのデザインも無限の可能性を持つ。今後もますます新しい物理的な状況を提供することで、新奇な物理とその応用を進展させてくれる可能性がある。

■参考文献

- 1) S.A. Ramakrishna and T.M. Grzegorzczak : "Physics and Application of Negative Refractive Index Materials," SPIE Press, 2009.
- 2) V.G. Veselago : "The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of ϵ and μ ," Soviet Physics USPEKHI, vol.10, 509, 1968.
- 3) J.B. Pendry, A.J. Holden, D.J. Robbins, and W.J. Stewart : "Magnetism from Conductors and Enhanced Nonlinear Phenomena," IEEE Trans. on Microwave Theory and Tech., vol.47, 2075, 1999.
- 4) D.R. Smith and J.B. Pendry : "Homogenization of metamaterials by field averaging," J. Opt. Soc. Am., vol.B23, 391, 2006.
- 5) J.B. Pendry, A.J. Holden, W.J. Stewart, and I. Youngs : "Extremely Low Frequency Plasmons in Metallic Mesostructures," Phys. Rev. Lett., vol.76, 4773, 1996.
- 6) D.R. Smith, W.J. Padilla, D.C. Vier, S.C. Nemat-Nasser, and S. Schultz : "Composite Medium with Simultaneously Negative Permeability and Permittivity," Phys. Rev. Lett., vol.84, 4184, 2000.
- 7) R.A. Shelby, D.R. Smith, and S. Schultz : "Experimental Verification of a Negative Index of Refraction," Science, vol.292, 77, 2001.
- 8) J.B. Pendry : "Negative refraction makes a perfect lens," Phys. Rev. Lett., vol.85, 3966, 2000.
- 9) Liu, H. Lee, Y. Xiong, C. Sun, and X. Zhang : "Far-Field Optical Hyperlens Magnifying Sub-Diffraction-Limited Objects," Science, vol.315, 1686, 2007.
- 10) V.M. Shalaev, W.S. Cai, U. K. Chettiar, H. K. Yuan, A. K. Sarychev, V. P. Drachev, and A. V. Kildishev : "Negative index of refraction in optical metamaterials," Optics Letters, vol.30, 3356, 2005.
- 11) S. Zhang, W.J. Fan, N.C. Panoiu, K.J. Malloy, R.M. Osgood, and S.R.J. Brueck : "Experimental demonstration of near-infrared negative-index metamaterials," Phys. Rev. Lett., vol.95, 137404, 2005.
- 12) S. Zhang, W. Fan, K.J. Malloy, S.R. Brueck, N.C. Panoiu, and R.M. Osgood : "Near-infrared double negative metamaterials," Opt. Express, vol.13, 4922, 2005.
- 13) G. Dolling, M. Wegener, C.M. Soukoulis, and S. Linden : "Negative-index metamaterial at 780 nm wavelength," Optics Letters, vol.32, 53, 2007.
- 14) S. Xiao, V.P. Drachev, A.V. Kildishev, X. Ni, U.K. Chettiar, H.K. Yuan, and V.M. Shalaev : "Loss-free and active optical negative-index metamaterials," Nature, vol.466, 735, 2010.
- 15) D.R. Smith, S. Schultz, P. Markos, and C.M. Soukoulis : "Determination of effective permittivity and permeability of metamaterials from reflection and transmission coefficients," Phys. Rev., vol.B65, 195104, 2002.
- 16) V.P. Drachev, W. Cai, U. Chettiar, H.-K. Yuan, A.K. Sarychev, A.V. Kildishev, G. Klimeck, and V.M. Shalaev : "Experimental verification of an optical negative-index material," Laser Phys. Lett., vol.3, 49, 2006.
- 17) G. Dolling, C. Enkrich, M. Wegener, C.M. Soukoulis, and S. Linden : "Simultaneous negative phase and group velocity of light in a metamaterial," Science, vol.312, pp.892-894, 2006.
- 18) Y. Tamayama, T. Nakanishi, N.K. Sugiyama, and M. Kitano : "Observation of Brewster's effect for transverse-electric electromagnetic waves in metamaterials: Experiment and theory," Physical Review B, vol.73, 193104:1-4, 2006.
- 19) R. Watanabe, M. Iwanaga, and T. Ishihara : "s-polarization Brewster's angle of stratified metal-dielectric metamaterial in optical regime," physica status solidi (b), vol.245, 2696, 2008.
- 20) Y. Tamayama, T. Nakanishi, K. Sugiyama, and M. Kitano : "An invisible medium for circularly polarized

electromagnetic waves,” Opt. Express, vol.16, 2008.

- 21) Z.J. B. Pendry, D. Schurig, and D. R. Smith : “Controlling Electromagnetic Field,” Science, vol.312, 1780, 2006.
- 22) D. Schurig, J.J. Mock, B.J. Justice, S.A. Cummer, J.B. Pendry, A.F. Starr, and D.R. Smith : “Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies,” Science, vol.314, pp.977-980, 2006.

■S2 群-3 編-2 章

2-3 高効率光デバイスへの応用

(執筆者：田中拓男) [2010年10月 受領]

近年、表面プラズモン共鳴やメタマテリアルを利用して、受光・発光デバイスの効率を向上させる技術が数多く報告されている。これらは、ナノメートルスケールの金属構造体に励起される局在型表面プラズモンを利用したものが多く、局在型表面プラズモンは、光の電磁場がナノメートルサイズの金属の中の自由電子の振動に結合したもので、エバネッセント場という電磁場を伴う。この場は非放射な場なので、空間中を直接伝播することはないが、金属構造体近傍に極めて強い強度で局在する。プラズモニックな光デバイスのほとんどは、この電場の局在と増強を利用することで、その素子の効率を改善させている。更に、自由電子の振動方向や共鳴周波数を金属の構造を工夫することで制御すると、物質の巨視的な光学特性を金属構造によって制御することが可能となり、特殊な光学特性を持つ物質を人工的に作り出すことができる。このような人工物質がメタマテリアルである。

本節では、プラズモニクスやメタマテリアルを光デバイスの高効率化という目的に応用した例に焦点を絞り、それらのなかで代表的な成果をピックアップして紹介する。

2-3-1 電場増強とプラズモニックアンテナ

局在型表面プラズモンの励起に伴う強電場を直接利用して、極端紫外線を比較的低パワーのレーザー発信器のみで発生させる方法を紹介する。

極端紫外線を発生させる手段として、フェムト秒レーザーをアルゴンガスなどに照射し、そこから発生する高次高調波成分を利用する方法が知られている。この手法では一般に、 10^{13} Wcm^{-2} 以上の高強度パルスレーザーが必要とされる。このような高い光強度は、単一のレーザー発信器では実現が難しいため、再生増幅器などの光増幅装置が必須とされている。Kim らは、ナノスケールの Bow-Tie 型アンテナ構造と、そこに励起される局在型プラズモン共鳴に伴う電場増強作用を利用して、外部光増幅器なしに高次高調波を発生させる手法を提案している。実験では、図 3・1 に示すような、長さ 175 nm、高さ 50 nm の三角柱形状の金ナノ構造を 20 nm のギャップで対向させた Bow-Tie 素子を 36×15 個集積化したナノアレイ構造を作成し、アルゴンガス中でこの素子にパルス幅 10 fsec、ピークパワー 100 kW のフェムト秒レーザーを照射して、波長 47 nm の極端紫外線を発生させている。このときのパルス強度密度は 10^{11} Wcm^{-2} で、金ナノ構造の導入によって約 100 倍の効率改善を実現している¹⁾。

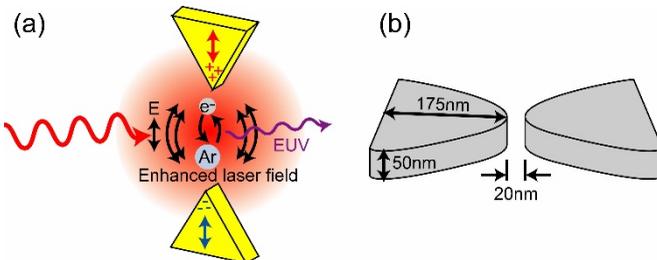


図 3・1 Nano Bow-Tie 型アンテナを用いた極端紫外線発生

2-3-2 ソーラーセル, 光検出器, 完全吸収体への応用

本項では, 光の吸収に焦点を絞り, プラズモニクスならびにメタマテリアル技術をソーラーセルや光検出器, 光吸収体へ応用した例を 3 件紹介する.

ソーラーセルを設計するうえで問題となるのは, 「光を完全に吸収させるには, 光起電層は光学的に厚い方がよい」という要請と, 「生成されたキャリアの拡散と再結合を防ぐためには物理的に薄い構造が適切である」という互いに反する要請の存在である. この課題を解決して, 光-電変換層の物理的な厚みを薄くしながらも, 実効的な光との相互作用長を維持するために, プラズモニックな金属構造をソーラーセルの構造内に導入する手法がいくつか提案されている.

第 1 番目の手法は, 金属ナノ微粒子をソーラーセル表面に分散させ, 太陽光を散乱させて捕捉すると同時に, ソーラーセル内で光を多重散乱させることで, 実効的な相互作用長を稼ぐ手法である (図 3・2(a)). 第 2 の手法は, ソーラーセルの半導体接合面に金属ナノ粒子を配置し, 金属微粒子に励起される局在型表面プラズモンによって光電場を捕捉し, その電場増強作用を利用して薄いセル構造においても光-電変換効率を稼ぐ手法である (図 3・2(b)). そして第 3 の手法は, セルの背面に設けた金属薄膜にナノスケールのレリーフ構造を作成し, そこに励起される表面プラズモン-ポラリトンによって光を捕捉する手段である (図 3・2(c)). Atwater らは, それぞれの手法について検討を行い, (1)の手法で 20 倍, (2)の手法で 1.7 倍, (3)の手法で 25% の高効率化を実現できることを理論計算もしくは実験で求めている²⁾. そしてこれら複数の手法を組み合わせることで, 10~100 倍程度の特性格改善が見込めることを報告している.

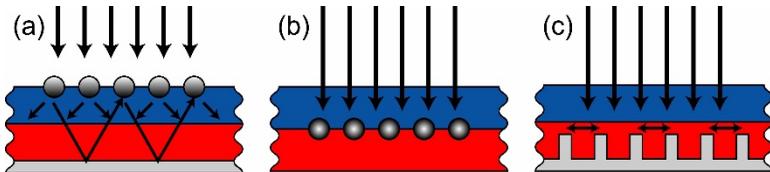


図 3・2 表面プラズモンアシストソーラーセル

光検出器の場合は, 主に受光感度と応答速度との間にトレードオフが存在する. 光検出器の応答速度は, (1)光誘起キャリアの電極への移動時間と(2)空乏層の容量によって決まる. 光誘起キャリアの移動時間を短くするには, 素子の空乏層を薄くする必要があるが, 空乏層を薄くすると静電容量が増加してかえって応答速度が低下する. 静電容量の増加を防ぐには, 活性層の面積を小さくしなければならず, 結果としてこれが光感度の低下をまねく. そこで, Ishi らは直径 300 nm の極小ショットキーダイオードに表面プラズモンアンテナを付加することで, 光感度を稼ぎながら同時に高い応答速度を実現する手段を提案した³⁾. 提案された手法では, 銀薄膜表面に同心円状の回折格子を作製し, この表面に励起される表面プラズモンを格子中央に集めてそこに配置した光検出器で検出するという構造である. この構造を利用することで, 従来の同サイズの光検出器と比較して数十倍の光検出感度の向上と 100 GHz の動作周波数を同時に実現できることを示している.

メタマテリアルを利用すると, 物質の誘電率だけでなく透磁率も人工的に操作することが可

能になる。Landy らは複素誘電率と複素透磁率の虚数部の操作に着目し、メタマテリアルを用いた完全吸収体を提案している。これは、図 3・3 に示すような 2 つのメタマテリアル共振器から構成される。2 つの Split-Ring 共振器からなる電界共振器（オレンジ部分）は電場と結合して誘電率を制御し、また電界共振器の中心部のワイヤと基板裏面に配置されたもう一本のワイヤ（緑色）によって構成される磁気共振器は透磁率を変化させる。このように、光に対する誘電率と透磁率を 2 つの共振器で独立に制御して、誘電率と透磁率の虚部を巨大な値にしながらも、その特性インピーダンスを自由空間のインピーダンスと整合させることで、単一ユニットセルのみでほぼ 100 % の光を吸収させている⁴⁾。このメタマテリアルを用いた完全吸収体は共振器で構成されるので、本質的に特定の共鳴周波数帯域のみで完全吸収状態が実現される。Landy は、このような周波数制限された吸収体でも、Focal Plane Array 検出器などの撮像素子へ応用できると提案している。

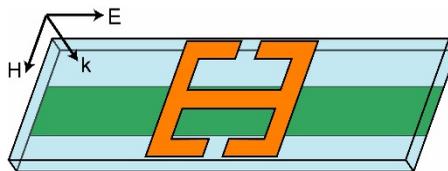


図 3・3 完全吸収体を実現するメタマテリアル素子

2-3-3 プラズモニックレーザー、プラズモニック LED への応用

本項では、表面プラズモンの電場増強効果と電場の局在性を利用して、極微小でかつ高効率な発光素子を実現した例を 3 つ紹介する。

Oulton らは、CdS のナノワイヤをゲイン媒質を金属表面に配置したプラズモンレーザーを提案している⁵⁾。このレーザーは、銀表面に膜厚約 5 nm の MgF₂ 薄膜を介して直径約 100 nm の CdS ナノワイヤを配置した構造を持つ（図 3・4）。このデバイスを波長 405 nm のフェムト秒パルスレーザーで励起すると、489 nm のレーザー光が発振することを実験で確認している。銀薄膜表面に励起される表面プラズモンにはカットオフがないため、理論的にはレーザー共振器の断面サイズならびにモード面積はいくらでも小さくすることが可能であり、実際に発光波長の回折限界を 100 倍以上越える極微小なモード面積が実現された。

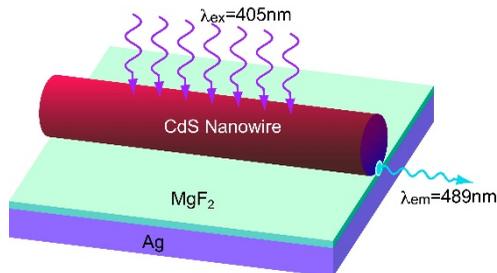


図 3・4 CdS ナノワイヤを用いたプラズモニックレーザー

Stockman は、コヒーレントで高強度な表面プラズモンモードを誘導放出によって増幅できる可能性を指摘した⁶⁾。そして、これを Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation (SPASER) と呼んだ。Noginov のグループは、SPASER を利用したレーザーデバイスとして、金ナノ微粒子をコアに持ち、その周りを色素ドーブしたシリカ層で覆った直径 44 nm のナノ微粒子レーザーを提案した⁷⁾。この微小球レーザーに波長 488 nm の励起光を照射すると、波長 531 nm でレーザー発振が起こることを実験で確認している。

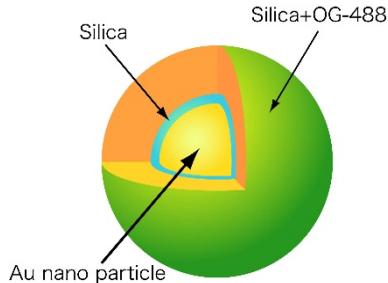


図 3・5 SPASER を利用したナノレーザー素子

Okamoto らは、2次元の金属レリーフ構造を付加した有機 LED デバイスを試作し、1次元の回折格子のみを付加した有機 LED 素子に比べて 4 倍以上の高い輝度を実現できることを報告している⁸⁾。2次元金属レリーフ構造を付加した有機 LED 素子は、以下の手法で作製された。まず、水晶基板表面に塗布したフォトリソに紫外レーザーの干渉縞を照射し、基板を 60 度ごと回転させながら 3 回多重露光することで、六方細密充填構造のパターンを露光した。そして、レジストを現像後、水晶基板を反応性イオンエッチング法でエッチングして 2次元レリーフ構造を作製する。その後、膜厚 180 nm の有機 LED 層と膜厚 50 nm の銀薄膜を真空蒸着法によってコートし、基板の 2次元レリーフ構造をそのまま維持したプラズモニック有機 LED 素子を作製している。実験では、作製した素子に 12 V の電圧を印加すると、波長 570 nm と 625 nm の 2 波長にピークを持つ光が銀薄膜方向からも出射されることを確認している。

■参考文献

- 1) S. Kim, J. Jin, Y.-J. Kim, I.-Y. Park, Y. Kim, and S.-W. Kim : "High-harmonic generation by resonant Plasmon field enhancement," nature, vol.453, pp.757-760, 2008.
- 2) H.A. Atwater and A. Polman : "Plasmonics for improved photovoltaic devices," nature materials, vol.9, pp.205-213, 2010.
- 3) T. Ishi, J. Fujikata, K. Makita, T. Baba, and K. Ohashi : "Si Nano-Photodiode with a Surface Plasmon Antenna," Jpn. J. Appl. Phys., vol.44, pp.L364-L.366, 2005.
- 4) N.I. Landy, S. Sajuyigbe, J.J. Mock, D.R. Smith, and W.J. Padilla : "Perfect Metamaterial Absorber," Phys. Rev. Lett., vol.100, 207402, 2008.
- 5) R.F. Oulton, V.J. Sorger, T. Zentgraf, R.-M. Ma, C. Gladden, L. Dai, G. Bartal, and X. Zhang : "Plasmon lasers at deep subwavelength scale," nature, vol.461, pp.629-632, 2009.
- 6) D.J. Bergman and M.I. Stockman : "Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation: Quantum Generation of Coherent Surface Plasmons in Nanosystems," Phys. Rev. Lett. vol.90, 027402, 2003.
- 7) M.A. Noginov, G. Zhu, A.M. Belgrave, R. Bakker, V.M. Shalaev, E.E. Narimanov, S. Stout, E. Herz, T. Suteewong,

- and U. Wiesner : “Demonstration of a spaser-based nanolaser,” nature, vol.460, pp.1110-1112, 2009.
- 8) J. Feng, T. Okamoto, and S. Kawata : “Enhancement of electroluminescence through a two-dimensional corrugated metal film by grating-induced surface-plasmon cross coupling,” Opt. Lett., vol.30, pp.2302-2304, 2005.

■S2 群-3 編-2 章

2-4 光制御技術への展開と展望

(執筆：石川 篤, 田中拓男) [2010年10月 受領]

金属中の自由電子と光が結合した状態である表面プラズモンは、光制御の観点から、伝搬型と局在型の表面プラズモンに分類できる。伝搬型表面プラズモンを用いると、光の波長よりも小さな金属と誘電体との界面に光を閉じ込め、伝送することができる。一方で、局在型表面プラズモンは、波長よりも小さな金属構造に共鳴的に励起される。その際、光の分散関係はその構造に強く依存するため、これをうまく設計することで金属構造の光応答を自由に制御することができる。更に、この金属構造をアレイ状に並べたメタマテリアルを用いることで、所望の周波数において実効的な誘電率と透磁率が所望の値に制御された人工物質を創製することができる。

本節では、これらの光制御技術への展開と展望として、まず、伝搬型表面プラズモンを用いたプラズモニック導波路およびスプーププラズモンについて解説する。更に、メタマテリアルを用いた偏光無依存ブリュースター光学素子及びクローキングについて概観する。

2-4-1 プラズモニック導波路

代表的なプラズモニック導波路の構造を図 4・1 に示す。いずれの構造も、金属 (ϵ_m) と誘電体 (ϵ_d) からできており、その形状によって閉じ込め効果と伝搬損失が異なる。伝搬損失には、放射損失と吸収損失があるが、プラズモニック導波路の場合には後者が支配的である。そのため一般に、閉じ込め効果の強い導波路ほど、金属中に集中する光の電磁界成分が多くなるため、吸収損失が多く伝搬距離が短くなる。金属材料には、近赤外から可視光領域にかけて損失の少ない銀や金が選択され、また誘電体については、目的の波長域で透明な材料が選択される。

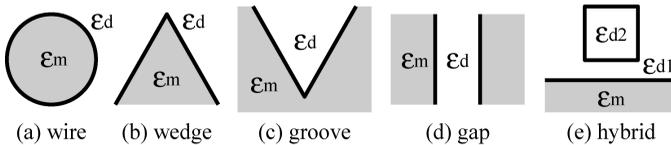


図 4・1 代表的なプラズモニック導波路

図 4・1(a)は最初に提案された Wire 型のプラズモニック導波路であり、その分散関係は Maxwell の方程式を円周に沿った境界条件のもとで解くことで解析的に得ることができる¹⁾。Wire 型は解放系で光の閉じ込め効果がそれほど強くなく、表面のラフネスによって放射損失が多いのが特徴である。図 4・1(b)及び図 4・1(c)は、Wedge 型あるいは Groove 型と呼ばれ、Wedge 先端あるいは Groove の底の部分に光の電界が集中することで光を伝送する^{2,3)}。Wedge 型あるいは Groove 型は先端あるいは底部の角度を変えることで、閉じ込め効果を変化させることができるが、作製が比較的難しいという問題がある。図 4・1(d)は Gap 型と呼ばれ、平行平板金属の間に光を強く閉じ込め伝送することができる⁴⁾。Gap 型は密閉系であるため放射損失が少なく、作製も比較的容易なのが特徴である。これらのプラズモニック導波路を用いると、光を回折限界よりも小さな領域に閉じ込めて伝送することができるが、金属の吸収損失が常に問題と

なる。図 4・1(e)は、金属平板の上に誘電率の異なる 2 つの誘電体 ($\epsilon_{d2} > \epsilon_{d1}$) 構造が載った Hybrid 型と呼ばれる導波路である⁵⁾。低誘電体 (ϵ_{d1}) の厚みが十分に薄い場合、高誘電体 (ϵ_{d2}) に導波されるフォトニックモードと表面プラズモンモードが結合することで、光の電界が低誘電体層に局在したハイブリッドモードが導波され、光の強い閉じ込め効果と低伝搬損失の両方を実現することができる。

2-4-2 スプープラズモン

中赤外からテラヘルツ光にわたる長波長領域では、金属の誘電率の実部が非常に大きな負の値を示すために、表皮深さが浅くなり、ついには光が金属中にほとんど染み込まなくなる (図 4・2(b))。そして、光はもはや金属と誘電体との界面に局在することなく、その分布はほとんど誘電体側に広がっている。このため、この波長域の光を閉じ込め、伝送するためには、2-4-1 節で述べたプラズモニック導波路の概念をそのまま適用することができない。図 4・2(c)に示すのは、金属表面に波長よりも小さな加工を施すことで、金属と誘電体との界面の境界条件を変化させ、光をその界面に局在させる方法である⁶⁾。これは、スプープラズモンと呼ばれる。直感的には、金属表面に開けた任意の形状の穴の存在によって、金属表面近傍における誘電率が金属の元々のそれから誘電体を用いて平均化されることで、光が穴を介して金属中に染み込めるようになったものである。ただし、穴の大きさは導波される光が散乱されないように、その波長よりも十分小さくなくてはならない。このような方法は、金属-誘電体界面に局在した表面モードが通常では存在しないような、マイクロ波やテラヘルツ領域などの長波長領域において主に研究が進んでいる^{7,8)}。

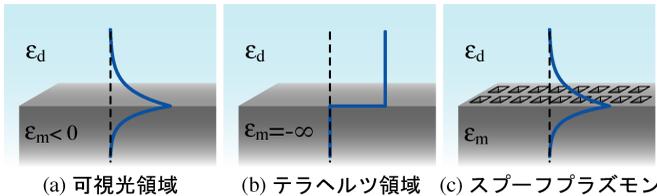


図 4・2 可視光およびテラヘルツ領域における表面プラズモンの光分布とスプープラズモン

2-4-3 偏光無依存プリュースター光学素子

従来の光制御デバイスでは、主に誘電率の変化を利用してきたが、メタマテリアルを用いると、誘電率だけでなく透磁率も同時に制御できるため、光制御における物質の光学特性の多様性を大幅に拡大することができる。例えば、光が物質に入射するとき、光は物質境界面のインピーダンス差のために必ず反射される。これはダイヤモンドの輝きを生む一方で、光通信などにおける“光を通したい”という要求には反する。例えば、ガラスの場合には約 4% の反射損失が常に生じる。プリュースター角は P 偏光 (TM 波) に対してこの反射を完全に消失させるものであるが、S 偏光 (TE 波) に対してはプリュースター角が存在せず、常に反射が起きる。これは物質の透磁率が常に 1.0 であるために、物質境界面における透磁率の不連続性がないことに起因する。そこで、メタマテリアルを用いて透磁率を制御することで、プリュースター角

を S 偏光に対しても発現させ、物質境界面での反射を完全に消失させる。図 4・3(a) に示すのは、ガラス ($\epsilon_2=2.25$, $\mu_2=1.0$) から空气中 ($\epsilon_1=1.0$, $\mu_1=1.0$) へ光が入射する際の各偏光に対する反射率であり、P 偏光に対してのみ反射率がゼロとなるブリュースター角が存在する。一方、図 4・3(b) に示すのは、透磁率を制御したメタマテリアル ($\epsilon_2=1.0$, $\mu_2=2.25$) から空气中 ($\epsilon_1=1.0$, $\mu_1=1.0$) へ光が入射する際の反射率であり、S 偏光に対してブリュースター角が発現する⁹⁾。

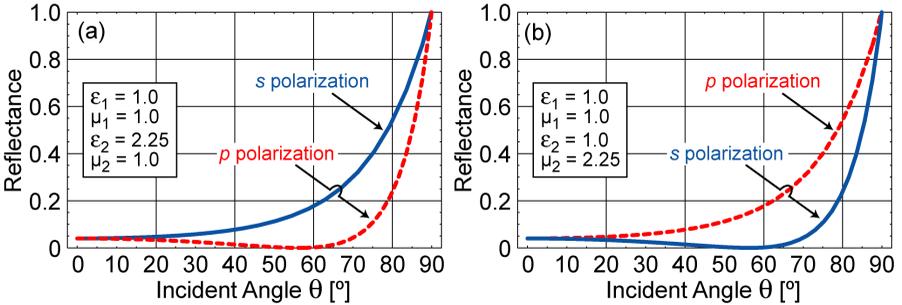


図 4・3 (a) ガラス ($\epsilon_2=2.25$, $\mu_2=1.0$) または(b)メタマテリアル ($\epsilon_2=1.0$, $\mu_2=2.25$) から空气中 ($\epsilon_1=1.0$, $\mu_1=1.0$) へ光が入射する際の各偏光に対する反射率

この原理を利用し、なおかつ両偏光に対して同時にブリュースター角を発現させるには、P 偏光に対しては誘電率を、S 偏光に対しては透磁率を制御した、異方性メタマテリアルが必要となる。図 4・4 に示すのは、近赤外領域で動作する偏光無依存ブリュースター光学素子の一例であり、3 次元金属共振器アレイでできた異方性メタマテリアルを特定の斜角を有する台形型に切り出した構造である。この光学素子は近赤外域の P 偏光に対して $\epsilon_P=1.5$, $\mu_P=1.0$ を示す一方で、リングを貫く磁場成分を持つ S 偏光に対しては透磁率が変化し、 $\epsilon_S=1.5$, $\mu_S=3.29$ を示す。この結果、両偏光に対して同時にブリュースター角が実現でき、物質境界面での反射損失を完全に除去することができる¹⁰⁾。

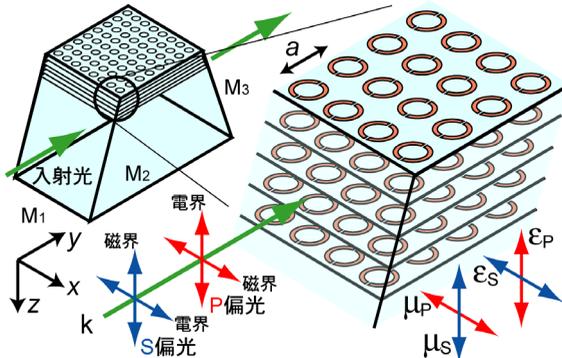


図 4・4 偏光無依存ブリュースター光学素子

2-4-4 クローキング

クローキングとは、対象物を何らかの方法を用いて透明化する技術である。これを実現する方法の一つに、図 4・5 に示すように、光の伝搬方向を自由に制御できる人工物質で対象物を覆い隠し、光源を出た光が対象物を迂回するように伝搬させることで、反対側の観測点では対象物を観測できなくする方法がある。一般的に、Maxwell の方程式に対して座標変換を施すことにより、電束密度 D 、磁束密度 B 、およびポインティングベクトル S の値は保持したまま、その伝搬方向を、光線近似の範囲に捉わられることなく任意の座標スケールにおいて自由に制御することができる。座標変換が施された Maxwell の方程式は、その実現に必要な誘電率と透磁率の空間分布を与えるが、その一般解は異方性を伴い、自然界にはこれを満たす物質は存在しない。この問題を解決するためには、任意の誘電率と透磁率が空間的に分布した異方性物質を人工的に実現できるメタマテリアルが必要となる¹¹⁾。マイクロ波領域においては、単一偏光に対する簡略化された座標変換系を用いてクローキングが実証されている。また、金属平板が作る境界条件を用いてクローキング領域を 2 次元に圧縮したカーペットクローキングが近赤外領域で実証されている^{12),13)}。更に、この技術を応用することで、逆に光が無限小の点に収束伝搬するような、人工ブラックホールなどの実現も期待されている¹⁴⁾。

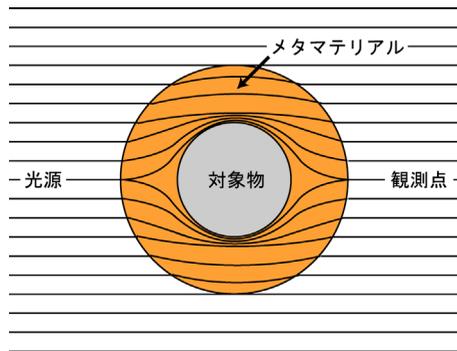


図 4・5 クローキング

■参考文献

- 1) J. Takahara, S. Yamagishi, H. Taki, A. Morimoto, and T. Kobayashi : “Guiding of a one-dimensional optical beam with nanometer diameter,” *Opt. Lett.*, vol.22, no.7, pp.475-477, 1997.
- 2) D.F.P. Pile, T. Ogawa, D.K. Gramotnev, T. Okamoto, M. Haraguchi, M. Fukui, and S. Matsuo : “Theoretical and experimental investigation of strongly localized plasmons on triangular metal wedges for subwavelength waveguiding,” *Appl. Phys. Lett.*, vol.87, no.6, pp.061106-1-061106-3, 2005.
- 3) S.I. Bozhevolnyi, V.S. Volkov, E. Devaux, J.-Y. Laluet, and T.W. Ebbesen : “Channel plasmon subwavelength waveguide components including interferometers and ring resonators,” *Nature*, vol.440, pp.508-511, 2006.
- 4) D.F.P. Pile, T. Ogawa, D.K. Gramotnev, Y. Matsuzaki, K.C. Vernon, K. Yamaguchi, T. Okamoto, M. Haraguchi, and M. Fukui : “Two-dimensionally localized modes of a nanoscale gap plasmon waveguide,” *Appl. Phys. Lett.*, vol.87, no.26, pp.261114-1-261114-3, 2005.
- 5) R.F. Oulton, V.J. Sorger, D.A. Genov, D.F.P. Pile, and X. Zhang : “A hybrid plasmonic waveguide for subwavelength confinement and long-range propagation,” *Nat. Photonics*, vol.2, pp.496-500, 2008.
- 6) J.B. Pendry, L. Martin-Moreno, and F.J. Garcia-Vidal : “Mimicking Surface Plasmons with Structured Surfaces,”

- Science, vol.305, pp.847-848, 2004.
- 7) A.P. Hibbins, B.R. Evans, and J.R. Sambles : “Experimental Verification of Designer Surface Plasmons,” Science, vol.308, pp.670-672, 2005.
 - 8) C.R. Williams, S.R. Andrews, S.A. Maier, A.I. Fernandez-Dominguez, L. Martin-Moreno, and F.J. Garcia-Vidal : “Highly confined guiding of terahertz surface plasmon polaritons on structured metal surfaces,” Nat. Photonics, vol.2, pp.176-179, 2008.
 - 9) Y. Tamayama, T. Nakanishi, K. Sugiyama, and M. Kitano : “Observation of Brewster’s effect for transverse-electric electromagnetic waves in metamaterials: Experiment and theory,” Phys. Rev. B, vol.73, no.19, 193104-1-193104-4, 2006.
 - 10) T. Tanaka, A. Ishikawa, and S. Kawata : “Unattenuated light transmission through the interface between two materials with different indices of refraction using magnetic metamaterials,” Phys. Rev. B vol.73, no.12, pp.125423-1-125423-6, 2006.
 - 11) J.B. Pendry, D. Schurig, and D.R. Smith : “Controlling Electromagnetic Fields,” Science, Vol.312, pp.1780-1782, 2006.
 - 12) D. Schurig, J.J. Mock, B.J. Justice, S.A. Cummer, J.B. Pendry, A.F. Starr, and D.R. Smith : “Metamaterial Electromagnetic Cloak at Microwave Frequencies,” Science, vol.314, pp.977-980, 2006.
 - 13) J. Valentine, J. Li, T. Zentgraf, G. Bartal, and X. Zhang : “An optical cloak made of dielectrics,” Nat. Materials, vol.8, pp.568-571, 2009.
 - 14) D.A. Genov, S. Zhang, and X. Zhang : “Mimicking celestial mechanics in metamaterials,” Nat. Physics, vol.5, pp.687-692, 2009.