# 田中メタマテリアル研究室 Metamaterials Laboratory

准主任研究員 田中 拓男 (工博) TANAKA, Takuo (Ph.D)

## キーセンテンス:

- 1. 光の限界を超える
- 2. 光を思いのままに操る
- 3. ナノの世界を光で観る
- 4. 光を閉じ込める
- 5. ナノスケールの3次元構造を光で作る
- 6. 超大容量光メモリを開発する
- 7. 光の教科書を書きかえる

#### キーワード:

プラズモニック・メタマテリアル、メタマテリアル、光、光学、光子、フォトニクス、プラズモニクス、ナノフォトニクス、近接場光学、電磁気学、自由電子、表面プラズモン、エバネッセント場、ナノ金属共振器、レーザー、ナノファブリケーション、レーザー物理、レーザー加工、フェムト秒レーザー、光機能デバイス、大容量光メモリ、3次元光メモリ、光電変換デバイス、メタフォトニクス

### 研究概要

当研究室では、「メタマテリアル」と呼ばれるナノスケールの金属構造体で構成された人工光機能物質を開発している。従来の光学理論では、物質の光学特性は物質固有のものであり、物質が決まれば自動的に決まってしまうというのが常識であった。これは物質が決まればその物質中での光の振る舞いが一意に決定されてしまう事を意味していた。メタマテリアルは、この物質固有と考えられてきた誘電率や透磁率を、ナノ構造体を用いて人工的に制御し、全く新しい機能をもつ光学材料を作り出す技術である。このメタマテリアルを使えば、例えば、光周波数の磁場に直接応答する物質や、屈折率がゼロ、負、もしくは何百万といった巨大屈折率物質など、「あり得ない」物質を生み出すことができ、このような物質は、物質境界面で発生する光の反射を完全に除去したり、光を空間中に止めるといった全く新しい光現象を発現させる。我々は、この人工物質を活用して、光(フォトン)を自由自在に操ることができる新しいフォトニクス技術の開拓を目指している。これ以外にも、ペタバイトクラスの記録容量を持つ超大容量光メモリの開発や、ナノスケールの3次元構造を光で加工するレーザー加工技術、大規模電磁場シミュレーションソフトウェアの開発を行っている。

# 1. 金微粒子のナノメートルオーダーの形状異方性が誘起するプラズモン共鳴波長のブルーシフト(玉木,石川、田中)

金ナノ微粒子に特定の波長の光が照射されると、局在モードの表面プラズモン共鳴が起こる。このプラズモン共鳴現象は、生体センサーやナノプラズモニック光回路などへの応用が期待されている。化学的な金ナノ微粒子の合成手法は、サイズが揃った金ナノ微粒を大量に作製できる手法として知られる。このような金ナノ微粒子の中で、金ナノ微小球は、その対称性からプラズモニックデバイスやメタマテリアルへの応用が期待され、さかんに研究されている。金ナノ微小球の化学的合成プロセスでは、金の結晶が持つ面心立方構造によって、その形状は真球からわずかに歪む事が知られている。我々は、この歪みを持つ金ナノ微小球の光学特性を詳細に調べる事により、歪みの大きさはナノメートルスケールではあるが、微小球のプラズモン共鳴波長を変化させる事、そして特に微小球が基板に固定されている条件下では、その共鳴波長が大きく短波長側にシフト(ブルーシフト)することを見出した。この結果は、金ナノ微小球を様々なデバイス等に応用する目的で精密なモデルを構築してその特性を解析する際に重要になる発見である。

### 2. グラフェンを用いたテラヘルツメタマテリアルの作製と評価(石川、田中)

2次元炭素原子シートであるグラフェンでできたメタマテリアルを作製・評価することで、そのテラヘル



ツ領域における電磁波応答およびプラズモニック特性について実験的に明らかにした. 今回作製したグラフェンメタマテリアルは、マイクロサイズの幅を有する短冊形状グラフェンを1次元アレイ化した構造であり、これを厚み285 nmの熱酸化膜を有するp型ハイドープシリコン基板上に作製した. この構造は、グラフェン中のプラズモンとシリコン基板中に作られる鏡像電荷とが相互作用することで、あたかも2枚の短冊形状グラフェンが結合したメタマテリアルとして動作し、特異な周波数応答を示す. フーリエ変換型赤外顕微分光装置を用いた反射スペクトル測定では、この相互作用に起因するグラフェンメタマテリアルの磁気応答が周波数6THz付近に観測できた. 有限要素法に基づく電磁界解析の結果、グラフェンメタマテリアル構造におけるプラズモン相互作用が、磁気応答の発現に重要な役割を果たしていることを明らかにした.

## 3. 金属ナノ構造体を利用した太陽電池デバイス特性の向上(久保,田中)

金属ナノ構造体を含有する有機太陽電池は、含有しない電池素子よりも高い変換効率を示すことが知られている。変換効率の向上において、金属のプラズモン共鳴が重要な役割を果たしていることが示唆されているが、その詳細な機構は解明されていない。変換効率の向上におけるメカニズムを解明するために、我々は、形、サイズ、ピッチが制御された金ナノドット構造を埋没した有機太陽電池を作製し、その性能を調査した。金ナノドット構造を含有、または含有しない電池素子の変換効率を調べると、それぞれ 2.23%と 1.94%であり、金ナノドット構造を含有する素子がより高い変換効率を示した。さらに、金ナノドット構造のプラズモン共鳴と、金ナノドット構造を含む電池素子の分光感度特性との間に、明確な相関を見いだした。この結果は、プラズモン共鳴が、太陽電池の変換効率の向上において重要な役割を果たしていることを支持する結果であると結論した。

## 4. 表面プラズモン共鳴による VO2 の絶縁体-金属相転移の誘起(島崎、田中)

二酸化バナジウム $(VO_2)$  は転移温度 $68^\circ$  Cで絶縁体 - 金属相転移を起こし、それに伴い電気抵抗や光学的性質が大きく変化する相変化物質の1 つである。本研究では、表面プラズモン共鳴に伴う電場増強効果の応用として、金ナノ構造が $VO_2$ 薄膜に埋め込まれた材料を試作し、金ナノ構造の局在表面プラズモンを励起できる可視光照射下における薄膜の赤外光透過スペクトルの特性を評価した。その結果、可視光領域の光を照射しながらこの測定を行うと、可視光を照射しない場合と比較して $VO_2$ 薄膜の相変化に伴う赤外光透過率のヒステリシス曲線は低温側にシフトした。この現象を利用して、可視光のOn-Offによって、赤外光の透過強度を変調できる、光・光スイッチグデバイスを試作した。

### 5. 微細加工技術を用いた波長変換素子の構築(横田、田中)

金属微細構造と光波との相互作用を利用して、従来とは異なる原理に基づく波長変換素子の構築を目指している.湾曲した金属曲線などの複雑な二次元金属ナノ構造を作製することが可能な電子線リソグラフィ・リフトオフ法を用いて、ガラス基板上に高精度に配列した金ナノ構造を作製した.作製した湾曲金ナノロッド構造を顕微鏡下にて透過スペクトル計測を行ったところ、近赤外領域で 2 つの吸収ピークが観測された.様々なサイズの金ナノロッドの吸収ピークと比較して、湾曲金ナノロッドは曲線形状に起因するプラズモン共鳴ピークが得られることを明らかにした.構造サイズ、湾曲形状を変化させた湾曲金ナノロッド構造も作製し、偏光依存性についても明らかにした.

### 6. 金属ナノ構造を用いた光吸収メタマテリアルの創製(石川、田中)

平坦な金属表面に対してナノ構造を導入することで実現できる光吸収メタマテリアルの作製を行い、その赤外吸収特性の評価に取り組んだ。サンプル作製ではまず、電子ビーム蒸着法を用いて、ガラス基板上に Cr, Au,  $MgF_2$  薄膜を作製した。次に、フォトリソグラフィおよびリフトオフプロセスを用いて、最表面の平坦な金表面に短冊形状の金ナノ構造の作製を行った。フーリエ変換型赤外分光光度計を用いた反射測定では、波長  $10~\mu m$  付近の中赤外領域において、特異な赤外吸収を観測した。有限要素法に基づく光応答数値解析の結果、金表面からの反射光が作製した金属ナノ表面構造によって抑制され、逆に赤外光を高効率に吸収するメタマテリアルとして動作していることがわかった。現在、この光吸収メタマテリアルの特異な光吸収特性を用いた高効率な光熱発電システムや高感度な生化学センシングへの応用に取り組んでいる。

-----

### Key Sentence:

- 1. Transcend conventional light theory
- 2. Control the light as we want
- 3. Observe the nano-world by the light
- 4. Confine the photons in the nana-scale space
- 5. Create nano-scale 3D structure by the light
- 6. Create extremely large capacity optical data storage
- 7. Rewrite the conventional textbook of optics and photonics

## Key Word:

plasmonic metamaterials, metamaterials, light, optics, photons, photonics, plasmonics, nanophotonics, near-field optics, electromagnetics, free electrons, surface plasmon, evenescent field, nano metal resonator, laser, nano fabrication, laser physics, laser fabrication, femto-second laser, functional optical devices, large capacity optical memory, three-dimensional optical memory, photoelectric transducer, metaphotonics

#### Outline

In this research laboratory, we are intensively investigating the breakthrough science and techniques that can artificially control the electro-magnetic properties of the materials by using metal nano-structures. We collectively call these artificial materials "metamaterials". In the past, it has been believed that the electro-magnetic properties of materials such as permittivity and permeability are determined by the intrinsic property of the materials itself and no one can alter them. This suggests that the propagation of the light inside the material is uniquely determined by the material itself and it can only be controlled by modifying the shapes/structures of the materials. Metamaterial technology can control the permittivity and permeability of the materials and can create unprecedented optical materials such that it can interact directly with the magnetic components of the light, in which the refractive index can be zero, negative or tremendously giant values. These kinds of materials can create the extraordinary optical phenomena such that it can eliminate the light reflection at the materials boundary, can confine the photons in the nano-scale space. We also intensively extend the application of metamaterials to develop novel and functional photonic devices that can manipulate the photons with complete control. In addition, other active studies for the development of peta-byte optical data storage system, the development of novel laser fabrication technology of nano-scale three-dimensional structures, and the development large-scale electro-magnetic simulation software are running concurrently.

# 1. Blue shift of plasmonic resonance induced by nanometer scale anisotropy of gold nanospheres (Tamaki, Ishikawa, Tanaka)

Gold nanoparticle (NP) is one of the typical plasmonic nanostructures that supports the well-defined localized plasmon (LP) resonance, finding a wide variety of potential applications, such as biosensing, nano-plasmonic circuits, and so on. The chemical synthesis enables mass production of gold NPs with excellent size uniformity and controllability. Among them, nanospheres and their ensembles are extensively investigated and applied to construct plasmonic devices and metamaterials. Chemically synthesized nanospheres are generally deformed due to the nature of face-centered cubic crystal. Although their deformation is in nanoscale, it induces significant anisotropy resulting in a finite plasmonic resonance blue shift. The anisotropic property of the gold nanospheres becomes more evident when gold nanospheres are placed on a substrate surface via their facets. It is important to accurately model their underlying nanostructures and the resultant plasmonic responses for their devise applications.

## 2. Graphene Terahertz Metamaterials (Ishikawa, Tanaka)

We have experimentally investigated THz responses of graphene metamaterials and their plasmonic

properties. Our metamaterials consisted of a 1D graphene ribbon array fabricated on a p-type Si substrate with 285-nm  $\mathrm{SiO_2}$  layer. The interaction between graphene plasmons and their mirror images in the substrate forms a coupled system, mimicking a graphene ribbon pair, thereby dramatically modifies the mode profiles and resultant spectral responses. In the reflection measurement using FT-IR, magnetic plasmon resonances arising from the plasmon hybridization are clearly observed at  $\sim 6$  THz, realizing graphene-based magnetic metamaterials. The corresponding numerical simulations based on finite element method revealed the important resonant behavior of structured graphene and their hybridized systems.

### 3. Improvement of Solar Cell Device Performance by Metal Nanostructure (Kubo, Tanaka)

Organic photovoltaic device with metal nanostructures showed enhancement in its conversion efficiency. Although plasmon resonance of metal nanostructure may have an important role in its efficiency, details in enhancement mechanism have not been revealed yet. For elucidating its mechanism, we investigated solar cell device embedding Au nanodot arrays, as a well-controlled metal nanostructure. A device with Au nanodots showed improvement in its conversion efficiency. Conversion efficiencies of devices with and without Au nanodots were 2.23 and 1.94%, respectively. Furthermore, clear correlation between plasmon resonance of Au nanodot arrays and an incident photon to current of a device with Au nanodots was obtained. This data suggested that plasmon might give an influence on spectral sensitivity of a device with Au nanodots.

### 4. Surface-Plasmon Resonance Induced Insulator-metal Transition in VO<sub>2</sub> (Shimazaki, Tanaka)

Vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>) is known as a phase transition material, which becomes an insulator at low temperature while a metal at high temperature. This metal-insulator transition is occurred at around 68 °C and it is induced by the various external stimulations not only temperature change but also light irradiation, and external electric field. When the phase transition occurs, optical and electric properties changes dramatically. In this research, as an application of the light field enhancement of the surface plasmon resonance, we developed gold nanostructure embedded VO<sub>2</sub> thin film, and investigated its IR transmission properties under the visible-light irradiation whose wavelength was matched with the surface plasmon resonances of Au nanostructures. We measured the IR transmission change under the red laser irradiation and found that the phase transition temperature depends on the intensity of the red laser and its hysteresis curve shifts to the lower temperature direction under the red laser irradiations. We have applied this phenomenon to the IR switching device controlled by the visible light irradiations.

# 5. Construction of the Wavelength Conversion Element using Semiconductor Nanofabrication Technique (Yokota, Tanaka)

We are expecting that construction of the wavelength conversion element based on the strong interactions between nano-meter scale metal structures with light. In this study, we fabricated gold curvilinear nanostructures that were artificially designed curve geometry using electron beam lithography and lift-off technique. Optical properties of the fabricated nanostructures were characterized by their absorption spectra, which were measured using a commercially available Fourier-transform infrared spectrometer equipped with a microscope attachment. Extinction spectrum of gold curvilinear nanostructures has two resonant peaks in near-infrared region. Compared to resonant peaks of gold nanorods, these results indicate that the longer peak wavelength is originated in the total arc length of the curvilinear shape. In addition, we have successfully clarified the polarization property of gold curvilinear nanostructures.

#### 6. Metamaterial Light Absorber Made of Plasmonic Nanostructures (Ishikawa, Tanaka)

We have fabricated metamaterial-based light absorbers by introducing nanostructures onto a flat metal surface and characterized their infrared absorption properties. Using electron beam evaporation, Cr, Au, and MgF<sub>2</sub> films were firstly deposited on a glass substrate. The sample was then completed by fabricating reed-shaped Au nanostructures on the film surface using photolithography and liftoff processes. Successive FT-IR measurements revealed that an anomalous light absorption dip were

clearly observed at a mid-infrared wavelength of  $\sim 10~\mu m$ . The corresponding numerical simulation based on finite element method demonstrated significant suppression of unwanted light reflection, thereby achieving efficient light absorption on the metamaterials surface. We are now investigating the application of metamaterial light absorbers, such as a high-efficiency solar thermal power generation and a high-sensitive biochemical sensor.

# Principal Investigator

田中 拓男 Takuo Tanaka

## Research Staff

早澤 紀彦 Norihiko Hayazawa

石川 篤 Atsushi Ishikawa

久保 若奈 Wakana Kubo

玉木(渡邉) 亮子 Ryoko Watanabe-Tamaki

横田 幸恵 Yukie Yokota

## Assistant and Part-timer

矢崎 弥栄子 Yaeko Yazaki

木村 真理子 Mariko Kimura

粟野 佳子 Keiko Awano

小笠原 タイーザ 愛美 Manami Taiza Ogasawara

## Students

Ahmed Abumazwed

庄司 翼Tsubasa Shoji小形 陽介Yosuke Ogata原 成植Naruki Hara

## Visiting Members

島崎 勝輔 Katsusuke Shimazaki

陳 哲勤 Che-Chin Chen